ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre 692

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Mme Françoise BASILE - JOUAULT

Sujet de la Thèse : Etude magnétique et structurale des phases semi-métalliques des systèmes V-Sn , Nb-Sn , Ta-Sn.

Soutenue le 7 Nov. 1970 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL Président

J. BENARD)
P. LACOMBE) Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549218_0019

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Mme Françoise BASILE

Sujet de la Thèse : Etude magnétique et structurale des phases semi-métalliques des systèmes V-Sn , Nb-Sn , Ta-Sn.

Soutenue le 1970 devant la Commission d'examen

MM. A. MICHEL) Président

J. BENARD) Examinateurs

P. LACOMBE)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Nous prions respectueusement Monsieur A. MICHEL, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay , Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry , de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et pour l'intérêt constant qu'il nous a témoigné dans la poursuite de nos travaux.

Nous prions Monsieur J. BENARD , Professeur à l'Université de Paris , Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris , de bien vouloir trouver ici l'expression de notre gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de participer à notre Jury.

Nous prions Monsieur P. LACOMBE , Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay et à l'Ecole Supérieure des Mines de Paris de bien vouloir accepter nos remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en participant à notre Jury.

Nous tenons à remercier par l'intermédiaire de Monsieur P. POIX , Maître de Recherches au C.N.R.S. , l'ensemble du personnel du laboratoire et tout particulièrement Madame C. DJEGA-MARIADASSOU pour son amicale collaboration.

Qu'il nous soit permis de remercier également Madame KAPLAN et Madame MAURIN qui ont participé à l'impression de ce mémoire.

INTRODUCTION

L'étude des phases semi-métalliques obtenues par alliage d'un métal de transition et d'un métalloïde au moins dicovalent, a été entreprise depuis quelques années au laboratoire de Chimie Minérale d'Orsay, dirigé par Monsieur le Professeur MICHEL.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons choisi d'apporter quelques compléments à l'étude des diagrammes V-Sn, Nb-Sn et Ta-Sn. En effet, si le système Nb-Sn a récemment fait l'objet de nombreuses recherches conduisant à différentes propositions de diagrammes d'équilibre, les systèmes V-Sn et Ta-Sn, où les seuls composés connus V_3Sn et Ta_3Sn ont révélé des propriétés électriques moins intéressantes que celles de Nb_3Sn n'ont pas donné lieu à une étude cristallographique systématique. Nos recherches nous ont permis d'identifier trois phases nouvelles V_3Sn de structure hexagonale $D0_{19}$, V_2Sn_3 et Ta_2Sn_3 de structure orthorhombique de type $CuMg_2$ substituée.

D'autre part, nous avons envisagé les possibilités de substitution du métal de transition par chacun des deux autres éléments de la colonne (Va) dans les différentes phases observées, et dans le cas particulier de V_3Sn, celle du vanadium par le fer. Nous avons ainsi obtenu un composé nouveau de structure analogue à celle des phases d'Heusler: $Fe_{3,4-x}V_xSn_{0,6}$. Cette étude cristallographique est complétée par une étude des propriétés magnétiques et électriques.

Pour l'exposé de notre étude, nous adopterons le plan suivant :

...

Chapitre I : - Données bibliographiques et méthodes de préparation et d'étude des composés.

Chapitre II : - Etude cristallographique des composés V-Sn. Etude du ternaire $(VFe)_3Sn$.

Chapitre III : - Etude cristallographique des phases du diagramme Ta-Sn.

Chapitre IV : - Etude cristallographique des phases Nb-Sn et des alliages ternaires (V-Nb-Ta) Sn.

Chapitre V : - Etude des propriétés magnétiques et électriques des diverses phases.

CHAPITRE I

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

METHODES DE PREPARATION ET D'ETUDE

I - Données bibliographiques

a/ Données relatives aux trois diagrammes V-Sn , Nb-Sn, Ta-Sn

Les premières études relatives à ces trois diagrammes remontent à 1954, année où furent découverts les composés Nb_3Sn , Ta_3Sn et V_3Sn. Depuis cette date , d'autres composés ont été reconnus , à savoir Nb_2Sn_3 - aussi nommé $NbSn_2$ - et Nb_6Sn_5 encore appelé Nb_3Sn_2. Les composés Nb_2Sn et Nb_4Sn signalés par Wyman (28) n'ont pas vu leur existence confirmée. Les solutions solides d'étain dans le niobium et le vanadium ont été étudiées.

De l'examen des données cristallographiques acquises à ce jour , il ressort que la structure et le groupe spatial des différentes phases semblent bien définis. Les phases T_3Sn adoptent la structure A_{15} (4-5) - Nb_2Sn_3 une structure orthorhombique (21, 45 , 30 à 32) de type $CuMg_2$ substitué (25). La structure la plus discutée est celle du composé Nb_6Sn_5 , pour lequel a été proposé une structure soit hexagonale (32) , soit tétragonale par Anantharaman (38) qui ne se plaçait pas dans les conditions d'obtention d'une phase pure , soit orthorhombique. Plusieurs auteurs s'accordent à lui attribuer ce dernier type de structure (30 , 31 , 45) et Ogren (41) a défini le groupe spatial auquel

...

elle appartient.

Par contre les domaines d'existence et de stabilité des phases , la valeur des paramètres donnent lieu à quelques discussions.

Les limites des solutions solides sont mal définies (6 , 8, 17, 18 , 22 , 30 , 31 , 48) . Les auteurs sont en désaccord sur la composition exacte des phases citées (5 , 6, 8 , 9, 11, 18, 28, 46 , 48 , 20 à 23 , 30 à 38) , celle du composé Ta_3Sn n'est pas définie. Les limites de stabilité attribuées aux composés (Nb-Sn) sont très variables (18 , 20 , 28 , 30 à 32 , 34 , 36 , 45 , 48) . Le paramètre de la phase V_3Sn est mal déterminé (5 , 6 , 12, 29) et les divergences dans les valeurs données au paramètre de la phase Nb_3Sn (5, 11, 12, 18, 42, 45, 24 , 29 à 33 , 35 à 37) peuvent être attribuées à l'évolution du domaine d'existence de cette phase avec la température.

Tous les auteurs (1 à 3 , 9, 10 , 16 , 19, 40 , 44) s'accordent pour admettre que la susceptibilité magnétique des éléments du groupe (Va) décroît légèrement quand la température augmente. Les valeurs de χ à 20° sont surtout différentes dans le cas du vanadium. L'étude des propriétés magnétiques des alliages de ces éléments avec l'étain s'est limitée à celle du composé V_3Sn paramagnétique de Pauli (13).

Les propriétés supraconductrices ont été étudiées mais les résultats diffèrent souvent avec les conditions de préparation (température , composition, pression). En particulier , plusieurs valeurs sont proposées pour la température de transition de V_3Sn = 3°7 (12, 29, 60), 6° (43) et 7°K (5) ; Nb_6Sn_5 reconnu supraconducteur par certains qui donnent au point de transition des valeurs aussi différentes que 16°6 (20) 17°7 (18) , 2°07 (46) , ne l'est pas pour d'autres (45) ; Nb_2Sn_3 présente une transition supraconductrice à une température comprise entre 2°6 et 3°8 (18, 2 , 45 , 23 , 46).

...

Par conséquent , de nombreux points restent à vérifier , tandis que d'autres sont à compléter , en particulier l'étude des caractéristiques magnétiques des diverses phases. Il apparaît aussi que les connaissances relatives aux systèmes (V-Sn) et (Ta-Sn) sont pauvres vis-à-vis de celles relatives au système (Nb-Sn).

b/ Données relatives aux ternaires (V , Nb , Ta)Sn et $(VFe)_3Sn$.

Les phases ternaires $(V_{1-x}Nb_x)_3Sn$, $(V_{1-x}Ta_x)_3Sn$ et $(Nb_{1-x}Ta_x)_3Sn$ ont été préparées et étudiées pour leurs propriétés supraconductrices (11-12). Il y aurait une solubilité totale des phases T_3Sn prises deux à deux , mais les conditions d'obtention de ces alliages sont mal définies : la plupart des échantillons examinés étaient hétérogènes. Les possibilités de substitution de Nb par V ou Ta dans les phases Nb_6Sn_5 et Nb_2Sn_3 n'ont pas été envisagées.

De nombreuses recherches ont été faites par différents auteurs afin de découvrir de nouveaux alliages de formule A_2BX, où A et B sont des métaux et X un métalloïde, et de structure analogue à celle des phases d'Heusler. Les phases de ce type montrent en effet des propriétés magnétiques intéressantes. Un de ces auteurs Krij'yakevich (27) a préparé des alliages de composition A_2VSn où A est le fer , le cobalt ou le nickel. Les phases Co_2VSn et Ni_2VSn adoptent bien la structure recherchée , mais Krij'yakevich n'a pas observé de phase d'Heusler dans les composés à base de fer.

L'étude de ces ternaires est très incomplète et mérite d'être reprise afin de vérifier en particulier si un composé de forme Fe_2VSn existe.

II - Méthode de préparation des échantillons

a/ Nous décrirons ici la méthode générale utilisée pour la préparation des échantillons. Les difficultés rencontrées dans l'élaboration

de certains composés nécessitent l'emploi de techniques particulières, qui seront exposées ultérieurement . Les alliages sont préparés , en général , par diffusion à l'état solide d'un mélange intime d'éléments pulvérulents pris en proportions connues. Les températures de recuit varient avec les composés , mais tous peuvent être obtenus à moins de 1000°C.

Cette technique de préparation nécessite des poudres de finesse comparable , la taille des grains devant être la plus faible possible. La dimension trop importante des grains ou la faible réactivité d'un des éléments sont en effet la cause d'une diffusion incomplète. L'état de pureté des matériaux de base doit en outre être précisé , car il influence les propriétés magnétiques.

b/ Le vanadium en poudre (Kuhlmann , pureté 99) a été obtenu à partir de copeaux détachés d'un bloc de métal fondu , hydrurés puis broyés. L'hydrogène est éliminé par chauffage de la poudre sous vide. Les grains sont de taille inégale (75 μ en moyenne) , les plus gros atteignent 500 μ . L'analyse des impuretés contenues dans la poudre est fournie par le laboratoire qui l'a préparée.

O_2 = 2800 ppm N_2 = 286 ppm C = 640 ppm
Fe = 3200 ppm Si = 2500 ppm

Une partie des impuretés magnétiques a pu être éliminée par lavage de la poudre à l'acide chlorhydrique comme le prouvent les résultats d un dosage par fluorescence X qui décèle une quantité de fer de 800 ppm après cette opération .

Les impuretés contenues dans le niobium (Minerais métaux pureté 99,8) sont les suivantes :

Ta = 350 ppm O_2 = 1000 ppm N_2 = 100 ppm H_2 = 10 ppm
C = 10 ppm W = 200 ppm Ti = 200 ppm Fe = 50 ppm
Si = 50 ppm.

...

Les grains mesurés au microscope ont en moyenne une taille de 10 µ. Le tantale (Kuhlmann 99,9) , le fer (Light pureté 99,9) et l'étain (SFMAB , pureté 99,9) sont des poudres d'une grande finesse (2, 3 et 15 µ respectivement).

c/ Les métaux de transition V , Nb et Ta réagissent avec la silice à partir d'une certaine température. Lorsque les alliages comportent une forte proportion de ces métaux , les recuits sont effectués en creusets d'alumine placés dans des ampoules de silice scellées sous vide. Nous avons constaté que lorsque le taux d'étain augmente , la diffusion peut sans inconvénients se faire directement en tubes de silice.

Un problème d'oxydation s'est posé au cours de la préparation vers 1000°C d'alliages Nb-Sn où le taux d'étain est inférieur à 35 % at. Dans la silice transparente , bien qu'aucune trace d'attaque du tube ne puisse être décelée , où même en creusets d'alumine quand ceux-ci sont placés dans des ampoules de silice opaque , une contamination par l'oxygène se produit . L'emploi de la silice transparente pour les tubes contenant les creusets d'alumine où sont traités les éléments, a résolu ce problème.

d/ Cette méthode de préparation a l'avantage de ne pas nécessiter d'analyse chimique de contrôle. La composition des phases est bien connue lorsqu'il est possible d'une part de vérifier que les tubes ayant servi aux recuits ne portent aucune trace de vaporisation , et d'autre part de s'assurer par diffraction X que la réaction est totale . Le fait que les courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température soient réversibles , est un moyen encore plus sensible de s'assurer de la totalité d'une réaction.

III- Méthodes d'étude

Nous exposerons les différentes méthodes qui nous ont permis l'étude des propriétés structurales magnétiques et électriques des diverses phases en précisant les possibilités d'exploitation des résultats donnés par chacune d'elles :

1. Analyse aux rayons X

a/ Analyse qualitative

Le montage, de type Seeman-Bohlin, utilise le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda = 1,54051$) Å), sélectionné par un monochromateur à lame de quartz courbe. L'angle de Bragg de la lame pour cette radiation est $\theta = 13°21'$. L'analyse des diagrammes nous a permis de :

- vérifier par la largeur et la netteté des raies que la composition des alliages est bien homogène,
- vérifier que les réactions sont totales,
- donner les limites des phases en composition et en température,
- vérifier les structures des phases déjà signalées,
- déterminer des structures nouvelles en considérant les différences $\frac{1}{d_n^2} - \frac{1}{d_{(n-a)}^2}$ où $d_{(n-a)}$ est la distance interréticulaire de la $(n-a)^{ième}$ raie avec $1 < a < n-1$. Ces différences étant composées soit d'un multiple de l'un des paramètres, soit d'une somme de multiples de plusieurs paramètres, il est possible dans les cas favorables de déterminer les paramètres de la maille et de connaître le système auquel elle appartient.

  L'indexation des raies permet de choisir les groupes d'espace possibles, compatibles avec les règles d'extinction observées.

  En cherchant quelles sont les structures adoptées par des phases formées de métaux voisins et de composition atomique identique, nous avons pu par analogie émettre des hypothèses sur le motif.

...

- calculer les paramètres avec précision en utilisant un étalon interne.

La comparaison entre les $\frac{1}{d^2}$ observés et les $\frac{1}{d^2}$ calculés à partir des paramètres approchés, permet un ajustement progressif de ces paramètres. Les raies du diagramme de rayons X doivent être très fines et les lectures sont faites avec une règle micrométrique donnant la précision du $\frac{1}{100}$ mm.

b/ Analyse quantitative : étude des intensités

Un diffractomètre Philips sans monochromateur, monté en réflexion, permet l'enregistrement des raies de diffraction. La mesuredes intensités de raies est faite par planimétrie ou par comptage. La comparaison entre les intensités observées et les intensités calculées dans les différents cas d'organisation envisagés, permet de choisir le groupe d'espace auquel appartient le composé, de définir la position des atomes et d'affiner leur paramètre de position.

Dans le cas de composés non stoechiométriques de structure connue, l'étude des intensités de raies permet de connaître le mécanisme de l'écart par rapport à la composition théorique. La formule utilisée pour le calcul des intensités théoriques est la suivante :

$$I_{hkl} = k\, F^2_{hkl}\, n\, \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}\, D = k\, F^2_{hkl}\, n\, (LP)\, D$$

- où F_{hkl} est le facteur de structure du plan hkl. Il est donné par l'expression

$$F_{hkl} = \sum f_r\, e^{-2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)}$$

f_r facteur de diffusion de l'atome r doit être corrigé de l'effet de dispersion qui se produit quand la fréquence du rayonnement incident se rapproche de celle de la discontinuité d'absorption de l'atome r

...

$$f_r = f_o + \Delta f' + i \Delta f''$$

Les valeurs f_o , $\Delta f'$ et $\Delta f''$ utilisées sont données dans les tables internationales de cristallographie (52)

- n est le facteur de multiplicité des plans hkl
- $\frac{1 + \cos^2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}$ exprime à un facteur près le facteur de Lorentz-Polarisation qui tient compte de la géométrie du montage.
- L'agitation thermique a pour effet de diminuer l'intensité diffractée d'un facteur $D = e^{(-2B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2})}$. Ce facteur est surtout important aux grands angles de diffraction.

Lorsque l'organisation atomique du composé est connue, les positions des atomes peuvent être affinées. Nous avons utilisé une méthode d'affinement par moindres carrés pour le composé V_2Sn_3 (Busing et Levy (14)). Les facteurs de structure observee F_o sont comparés, en tenant compte d'un facteur d'échelle , aux facteurs de structure calculés F_c pour différentes valeurs des paramètres positionnels jusqu'à obtenir un facteur de confiance Q minimum.

Ce dernier est défini de la façon suivante :

$$Q = \frac{\sum |F_o - kF_c|}{\sum F_o}$$

Nous avons négligé dans notre cas particulier le facteur de Debye.

Pour l'étude des autres composés , nous avons mis au point un programme d'affinement dont les grandes lignes sont les suivantes : Nous faisons varier simultanément tous les paramètres de position qui sont à déterminer. Pour chaque groupe de paramètres , nous calculons un facteur de mise à l'échelle $k = \frac{\sum I_{observées}}{\sum I_{calculées}}$ qui permet de comparer les intensités observées et calculées en déterminant le rapport :

$$R = \frac{\sum |I_o - kI_c|}{\sum I_o}$$

A la valeur minimum de R correspondent les meilleures valeurs de

...

paramètres.

Après avoir constaté pour les valeurs des paramètres retenus , un accord peu satisfaisant entre les intensités mesurées et les intensités calculées pour les plans éloignés ($d < 1,30$ Å) , nous avons tenu compte d'un facteur global de température. Celui-ci est traité dans le programme de la même manière que les paramètres de position. Les calculs ont été faits sur UNIVAC 1108.

Les mesures d'intensité de raie par densité optique donnent des renseignements analogues à ceux obtenus par les enregistrements sur diffractomètre. Dans ce cas , les intensités théoriques sont calculées par la formule :

$$I_{hkl} = k\, F^2_{hkl}\, n\, \frac{1+\cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{1+\cos^2 2\alpha}\, D\, \frac{1}{r}$$

où α est l'angle de réflexion du faisceau incident sur le monochromateur et r la distance de l'échantillon à la raie hkl.

2. Mesure de la densité

Les mesures de densité sont faites au pycnomètre à thermomètre sur des poudres les plus fines possibles. Leur détermination se fait à température ordinaire avec comme liquide de référence , de l'eau distillée et bouillie. Une goutte de teepol améliore le pouvoir mouillant de l'eau sans en changer sa densité. L'erreur sur les mesures peut atteindre 3,5 % par défaut , selon la qualité du mouillage de la poudre et de son dégazage.

Soit un composé binaire de forme A_xB_y où x et y représentent le nombre d'atomes de chaque élément de poids atomique A et B respectivement. Si la maille de volume V contient n motifs $A_x B_y$, la densité théorique s'exprime par

$$d_{A_xB_y} = \frac{n(xA + yB)}{V\ N}$$

...

La comparaison entre la densité expérimentale et la densité calculée permet de confirmer l'organisation structurale des composés étudiés et d'expliquer les écarts stoechiométriques.

3. Détermination du point de Curie d'une phase ferromagnétique

L'échantillon ferromagnétique est suspendu à une tige de silice solidaire d'un noyau de fer doux, susceptible de se déplacer entre les bobines d'un transformateur différentiel. A l'origine, le noyau est centré et la d.d.p. aux bornes du secondaire est nulle. Soumis au champ d'un aimant de quelques centaines d'oersteds, l'échantillon ferromagnétique subit une force qui entraîne le déplacement du noyau et fait apparaître une d.d.p. aux bornes du secondaire. Au point de Curie, cette force s'annule de même que la d.d.p. La d.d.p. et la température sont enregistrées sur un même diagramme.

Les mesures peuvent être faites de - 180° à + 1000°C en plaçant l'échantillon soit dans un tube à double paroi, rempli d'azote liquide, soit à l'intérieur d'un four. Les températures de Curie sont connues à $\pm$ 3° près. La réversibilité des courbes indique que la réaction de formation est achevée ; la détermination du point de Curie permet de fixer les limites du domaine d'existence d'une phase ferromagnétique.

4. Mesure du moment d'un ferromagnétique

Le moment à saturation d'une substance ferromagnétique est obtenu quand tous les "aimants" élémentaires sont parallèles, c'est-à-dire quand la substance est placée au zéro absolu dans un champ infini.

La mesure de l'aimantation se fait en introduisant brusquement la substance dans l'entrefer d'un électroaimant où sont placées des bobines reliées à un galvanomètre. La variation du flux dans les bobines entraîne une déviation du galvanomètre, proportionnelle à l'aimantation $J_{T,H}$ de la substance dans les conditions de température (T) et de champ (H) de l'expérience. Le fer de zone fondue sert d'échantillon

...

de référence.

Des mesures effectuées à température constante en fonction du champ donnent une aimantation $\mathcal{J}_{T,H} = f(\frac{1}{H})$ et par extrapolation à champ infini $\mathcal{J}_{T,\infty}$. L'extrapolation de $\mathcal{J}_{T,\infty} = f(T)$ à $T = 0°K$ donne $\mathcal{J}_{0\infty}$ saturation absolue de la substance.

Si l'échantillon a la composition atomique $A_x B_y$, A étant l'élément magnétogène, le moment μA rapporté à un atome de A est :

$$\mu_A = \mu_o \frac{d_A}{d_o} \frac{P_o}{P_{A_x B_y}} \frac{(100 - x) M_A + x M_B}{(100 - x) M_A}$$

où μ_o est le moment du fer, P_o le poids de l'étalon fer donnant la déviation d_o, $P_{A_x B_y}$ le poids d'échantillon donnant la déviation d_A, M_A et M_B, les masses atomiques des éléments A et B.

5. Mesure des susceptibilités dia ou paramagnétiques - Principe

Les mesures de susceptibilité magnétique sont faites suivant la méthode de Faraday qui consiste à mesurer la force qui s'éxerce sur une substance dia ou paramagnétique placée dans un champ non uniforme. Toute substance ne présentant pas d'aimantation spontanée acquiert dans un champ magnétique un moment $M = m_s \chi_s H$ où χ_s est la susceptibilité massique de l'échantillon et m_s sa masse. Placée dans un champ non uniforme $H \frac{\partial H}{\partial x}$, elle est attirée vers les zones de champ fort ou repoussée vers les zones de champ faible selon qu'elle s'aimante dans le sens du champ (substance paramagnétique) ou en sens contraire (substance diamagnétique). La force à laquelle elle est soumise s'exprime par :

$$F_s = k \chi_s m_s H \frac{\partial H}{\partial x}$$

La valeur de χ_s s'obtient par référence à un étalon de susceptibilité χ_r

...

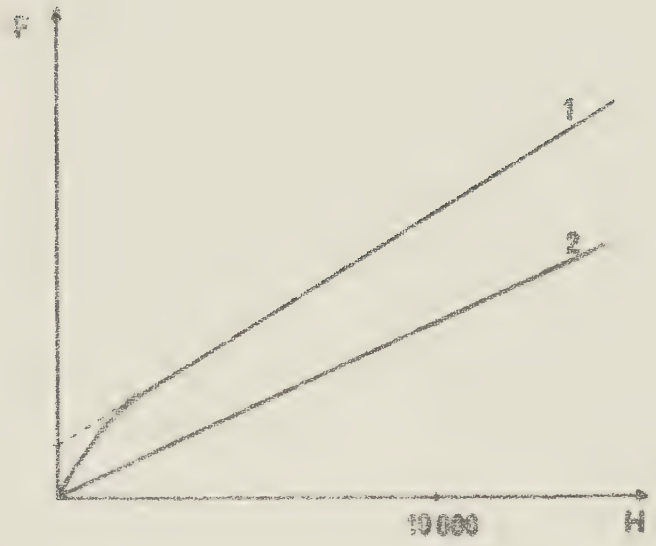


FIG II-1 : (1) $F = \beta(H)$ pour un échantillon comportant des impuretés ferromagnétiques libres
(2) $F = \beta(H)$ pour un échantillon ne comportant pas d'impuretés ferromagnétiques libres

connue , le pyrophosphate de manganèse étudié dans les mêmes conditions que la substance.

$$F_r = k \chi_r m_r \quad H \frac{\partial H}{\partial x} = k' \chi_r m_r$$

et $$\chi_s = \frac{1}{k'} \frac{F_s}{m_s}$$

- Appareillage

La mesure de la force s'effectue sur une balance de type Monopan donnant la précision du 1/10 de mg. L'échantillon, scellé sous vide en ampoule de silice , est suspendu au plateau de la balance dans l'entrefer d'un électroaimant dont le champ magnétique est variable. L'équilibre étant réalisé , il occupe initialement une position telle que $H \frac{\partial H}{\partial x}$ soit maximum. Après application du champ , la force qui s'exerce sur l'échantillon est compensée par l'addition de poids sur le plateau de la balance, Le champ H est au maximum de 6800 oersteds. Un four , logé dans l'entrefer, permet des mesures de susceptibilité en fonction de la température jusque vers 800°C.

- Précision des mesures - Corrections sur la force F.

Il faut tout d'abord s'assurer que les mesures ne sont pas perturbées par des impuretés ferromagnétiques. La présence de fer libre par exemple , peut être décelée en mesurant la force qui s'exerce sur un échantillon pour différentes valeurs de champ.

- S'il y a un ferromagnétique libre , du fer par exemple , la force mesurée est :

$$F = F_c + F_{Fe}$$

$$F = k m_s \chi_s H \frac{\partial H}{\partial x} + k m_{Fe} \mathcal{J}_{Fe} \frac{\partial H}{\partial x}$$

La figure (I-1) montre la variation de F en fonction du champ. Quand H est supérieur à H_s , champ correspondant à l'aimantation à saturation du fer , $\mathcal{J}_{Fe}$ est constant , donc :

...

$$F = f(H) + C^{te}$$

et $F = f(H)$ est linéaire . La droite extrapolée à $H = 0$ permet de calculer le poids du fer contenu dans l'échantillon et de corriger la valeur de la susceptibilité expérimentale .

- S'il n'y a pas d'impuretés ferromagnétiques libres dans l'échantillon $F = f(H)$ est linéaire quelque soit H : la correction due aux traces de fer en solution solide , c'est-à-dire dans un état paramagnétique est inconnue et certainement très faible. Nous la négligerons.

Il est bien évident que les valeurs expérimentales sont corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon. Elles devraient aussi être corrigées du diamagnétisme des éléments entrant dans la composition de l'alliage. Cette correction est très difficile à évaluer , car la situation électronique du métal de transition et de l'étain est inconnue. Toutefois un ordre de grandeur de ces susceptibilités diamagnétiques peut être fixé à $- 20.10^{-6}$ pour Sn, -15.10^{-6} pour V. Cette correction est incertaine et en général faible par rapport à la valeur du paramagnétisme : nous ne l'appliquerons pas.

Notre étude nous permet donc de donner la valeur de la susceptibilité magnétique résultante de l'atome métallique dans sa structure propre et dans ses composés avec l'étain , étant entendu qu'une légère erreur est introduite en ne tenant pas compte du diamagnétisme de l' étain.

Les erreurs sur la détermination des susceptibilités sont dues aux erreurs de pesée qui dépendent de la sensibilité de la balance, à l'imprécision du réglage de l'intensité du champ à chaque mesure et à l'incertitude de la position de l'échantillon dans le champ.

Les susceptibilités sont connues à 3 % près lorsqu'elles sont de l'ordre de 200.10^{-6} , à 1-2 % près quand elles sont voisines de 1000.10^{-6} et à 0, 5 % près quand elles atteignent 2000.10^{-6} uem/atome métallique.

Remarquons que la réversibilité des courbes $\chi = f(T)$ est l'indice d'une réaction totale.

...

6. Analyse thermique différentielle

La décomposition ou la modification structurale d'un alliage de composition donnée s'accompagnent d'un phénomène thermique mis en évidence par analyse thermique différentielle. Nous avons utilisé une analyseur BDL de type semi-micro avec en référence le composé SnO_2 ; SnO_2 ne présente pas d'anomalie thermique dans la zone de température utilisée (de 0 à 1100°C) et ses caractéristiques (chaleur spécifique , conductivité) sont régulières. La vitesse de chauffe utilisée est de 600°/heure.

7. Examen des propriétés supraconductrices

Au-dessous d'une température appelée température critique, la résistance de certains composés tombe à une valeur très faible. Ces composés sont dits être dans un état supraconducteur. Au-dessous de T_c , la supraconductivité peut être supprimée en appliquant un champ magnétique extérieur He , qui doit être supérieur à un seuil Hc appelé champ critique. Un corps supraconducteur possède la caractéristique fondamentale suivante : le flux magnétique B induit par un champ extérieur H_e égal à H_c est expulsé lorsque $H_e < H_c$, c'est-à-dire lors de la transition de l'état normal à l'état supraconducteur. Dans l'état supraconducteur , le composé a un moment magnétique nul , donc un comportement diamagnétique parfait. Les propriétés thermodynamiques exprimées à partir de cette description diamagnétique prévoient en particulier une discontinuité de chaleur spécifique à la température de transition.

Les deux méthodes d'étude suivantes ont été utilisées :

L'une ne renseigne que sur le comportement "normal" ou supraconducteur de l'alliage; Elle est basée sur le fait que , à la température de transition , l'échantillon passe d'un état paramagnétique à un état diamagnétique parfait. La perméabilité μ varie brusquement à T_c et

...

et entraîne une variation de fréquence dans un circuit oscillant, qui entoure l'échantillon : quelques centaines de mg suffisent aux mesures. Cette méthode a été appliquée lorsque nous ne disposions que d'une petite quantité de matière. Les mesures ont été faites par M. Hallais dans le groupe du laboratoire du C.N.R.S. de Vitry, dirigé par M. Fruchart : l'appareillage permet d'atteindre la température de 1°5 K.

La seconde méthode consiste à mesurer l'évolution de la chaleur spécifique de l'alliage en fonction de la température. Pour un échantillon supraconducteur, à $T = T_c$, la courbe $\frac{C}{T} = f(T^2)$ présente une bruque discontinuité, le point de transition correspondant au bas du pic. Différents paramètres peuvent être déduits des mesures de chaleur spécifique : l'équation de la portion de courbe correspondant à l'état "normal" est de la forme :

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$$

Les coefficients γ, β, δ, sont déterminés à partir des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés. Le coefficient γ de chaleur spécifique électronique est lié à la densité d'états électroniques au niveau de Fermi n(o) par :

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} t\, k_B^2\, n(o)$$

où t est le nombre d'atomes de transition par mole et k_B la constante de Boltzmann.

Le coefficient β est lié à la température de Debye θ_D par la relation :

$$\beta = \frac{12}{5} \pi^4 n\, k_B \left(\frac{1}{\theta_D}\right)^3$$

où n est le nombre d'atomes par mole

γ s'exprime en $J\,°K^{-2}mole^{-1}$

β en $J\,°K^{-4}\ mole^{-1}$

...

k_B en $J\,°K^{-1}$

T_c et Θ_D en °K

n(o) en états ev^{-1} $atome^{-1}$ pour une direction de spin.

H_o champ critique thermodynamique est lié à γ d'après la théorie B.C.S. par :

$$H_o^2 = \frac{2\pi \gamma T_c^2}{\Omega}$$

où Ω est le volume molaire

γ s'exprime en erg $°K^{-2}$ $mole^{-1}$

Ω en cm^3

H_o en oersted

Les courbes $\frac{C}{T} = f(T^2)$ donnent les valeurs de n(o), Θ_D et H_o en plus de la température critique.

Cette méthode nécessite une grande quantité de matière, de l'ordre de 20 gr., pour que les effets thermiques soient suffisamment importants. La température minimum atteinte est de 1°8 K. Les mesures utilisant cette méthode ont été faites par M. Bonnerot sur un appareil qu'il a lui-même mis au point au laboratoire de Physique des Solides d' Orsay.

...

CHAPITRE II

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES V-Sn

ETUDE DU TERNAIRE $(VFe)_3Sn$

L'étude du diagramme d'équilibre V-Sn nous a conduit à mettre en évidence deux phases nouvelles. L'une d'elles a été le point de départ d'une étude de composés ternaires formés avec du fer. Une technique de préparation particulière a dû être adoptée pour ces composés.

I - Mode de préparation des composés V-Sn et $(VFe)_3Sn$

La diffusion à température moyenne (800°C) des éléments V , Sn - et Fe s'il y a lieu - est très lente et toujours incomplète quand les alliages renferment une proportion importante de vanadium . En effet, d'une part , le vanadium à 800° diffuse mal , probablement parce qu'il fond à 1700° - d'autre part , le vanadium mis en oeuvre a des grains relativement gros (75 μ en moyenne) comparativement aux grains d'étain ou de fer (15 μ et 3 μ). La compression des éléments sous forme de pastilles , n'accélère pas sensiblement la diffusion.

L'étude de la solubilité de l'étain dans le vanadium nous a permis d'apporter une solution à ce problème. Un recuit à 1100°C , quelles que soient la durée du traitement thermique et la composition de l'alliage , donne une réaction incomplète révélée aux rayons X par des raies de solution solide très larges et floues

...

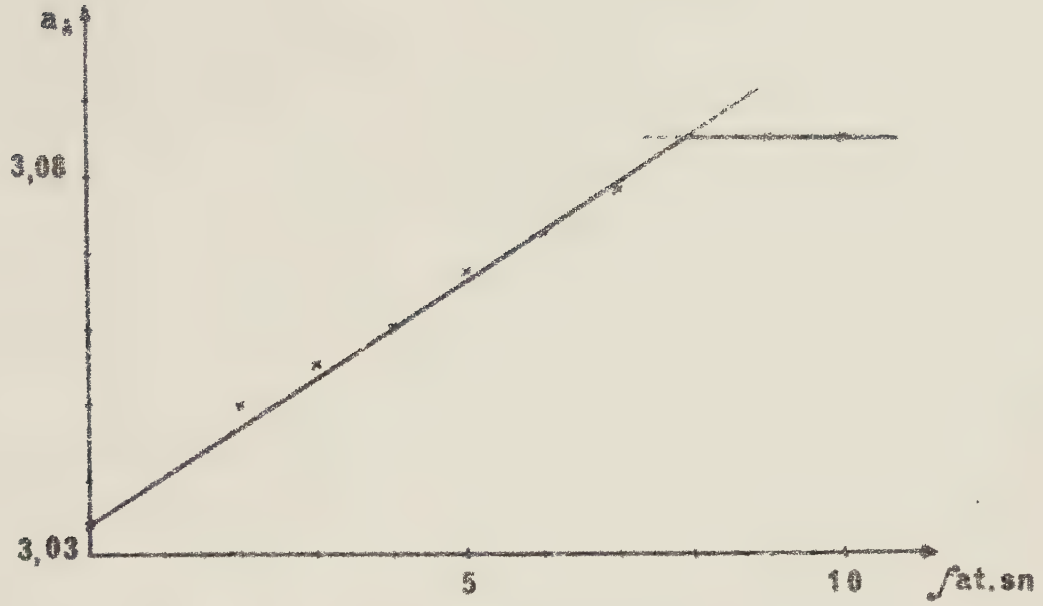


FIG. II-1.— Evolution du paramètre a en fonction de la concentration en etain dans la solution solide (V-Sn) à 1100°c

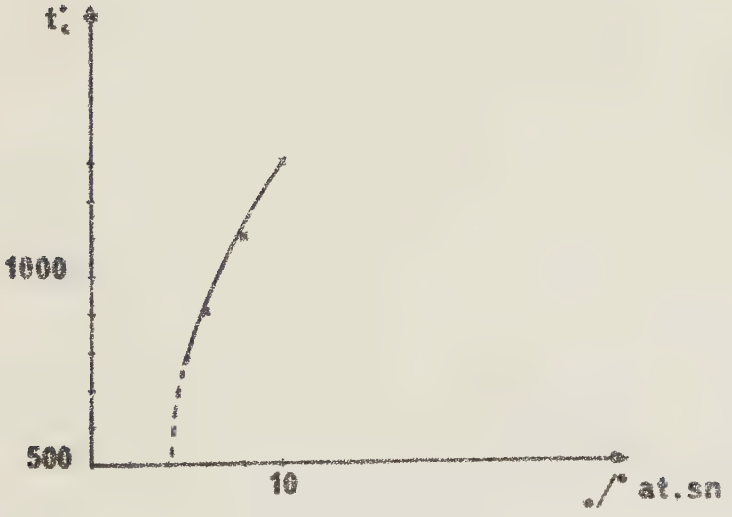


FIG. II-2.— Variation de la limite de la solution solide (V. Sn) en fonction de la température

et par l'apparition de la phase V_3Sn de structure A_{15}. Lorsque la teneur en étain est faible, la poudre obtenue après un premier recuit est composée de grains de taille très inégale, certains étant très gros ; nous avons constaté qu'un broyage permet de réduire les alliages en poudre fine (8 μ en moyenne) d'autant plus facilement que la proportion d'étain est plus importante. La diffusion de l'étain dans les grains de vanadium a rendu ceux-ci fragiles. Il suffit de faire suivre le broyage d'un recuit de 24 h. à 1100°C pour achever la réaction.

Cette observation nous a permis de fixer notre technique de préparation : les alliages sont obtenus à partir d'une solution solide à 6 % at. Sn dans le vanadium formée à 1100°C. La solution solide réduite en poudre fine est mélangée en proportions convenables à la poudre d'étain et aux poudres de fer et d'étain s'il s'agit de ternaires. La finesse analogue des poudres favorise la diffusion, mais plusieurs homogénéisations suivies de recuits sont cependant nécessaires pour atteindre à des phases pures.

II - Etude de la solution solide $V_{1-x}Sn_x$

Nous avons étudié plus particulièrement les alliages formés à 1100°C parce qu'à cette température, la solution solide est large et qu'elle ne pose pas les problèmes particuliers aux préparations à plus haute température (choix du réfractaire, risque d'oxydation).

La structure est cubique centré et le paramètre augmente linéairement avec le taux d'étain dissous. Il passe de 3,034 Å pour le vanadium pur à 3,078 Å à 7 % at. Sn (fig. II-1).

L'étude de la solubilité en fonction de la température a été faite sur des alliages préparés d'abord à 1100°, puis portés à la température choisie et trempés. L'équilibre s'établit lentement à basse température et il est nécessaire d'homogénéiser et de recuire les échantillons,

...

afin d'obtenir des alliages de composition définie, caractérisés par des raies fines sur les diagrammes de diffraction X . La limite de solubilité de l'étain dans le vanadium varie avec la température . Elle est maximum aux environs de 1300° (10 % at. Sn) et s'étend jusqu'à 8 % at. Sn à 1100°, 6 % à 900° , 5 % à 760 ° (fig. II-2).

- Discussion

La droite donnant le rayon atomique moyen en fonction de la concentration en étain des alliages de solution solide extrapolée à 100 % Sn donne au rayon de l'étain en coordinence 8 , la valeur expérimentale de 1, 565 Å (fig. II-3).

La loi de Végard prévoit le rayon atomique moyen dans une solution solide de concentration donnée

$$a = (1 - c)x_1 + cx_2$$

où x_2 est le rayon de l'élément substituant , c sa concentration et x_1 le rayon de l'élément substitué. La droite a = f(c) tracée en attribuant à l'étain le rayon moyen en coordinence 6 , calculé dans sa structure propre de type A_5 (r = 1, 537 Å) s'écarte de la droite expérimentale.

La loi de Végard ne s'applique que lorsque les deux composants ont même structure. Si les structures sont différentes, le rayon x_2 du corps dissous doit être corrigé et diverses théories ont été proposées,

- Goldsmith (53) a évalué la variation du rayon d'un atome avec sa coordinence . En coordinence 8 , le rayon de l'étain serait de 1, 553 Å et la droite a = f(c) se rapproche de la droite expérimentale.

- Chessin (54) tient compte de la différence de compacité des structures des deux partenaires et calcule le volume total occupé par un atome de soluté dans la structure du solvant ($V_{T\ soluté}$).

Si V_h est le volume propre de l'atome de soluté calculé dans sa structure

et V_ε le volume de vide attribué à cet atome lorsqu'il est dissous

...

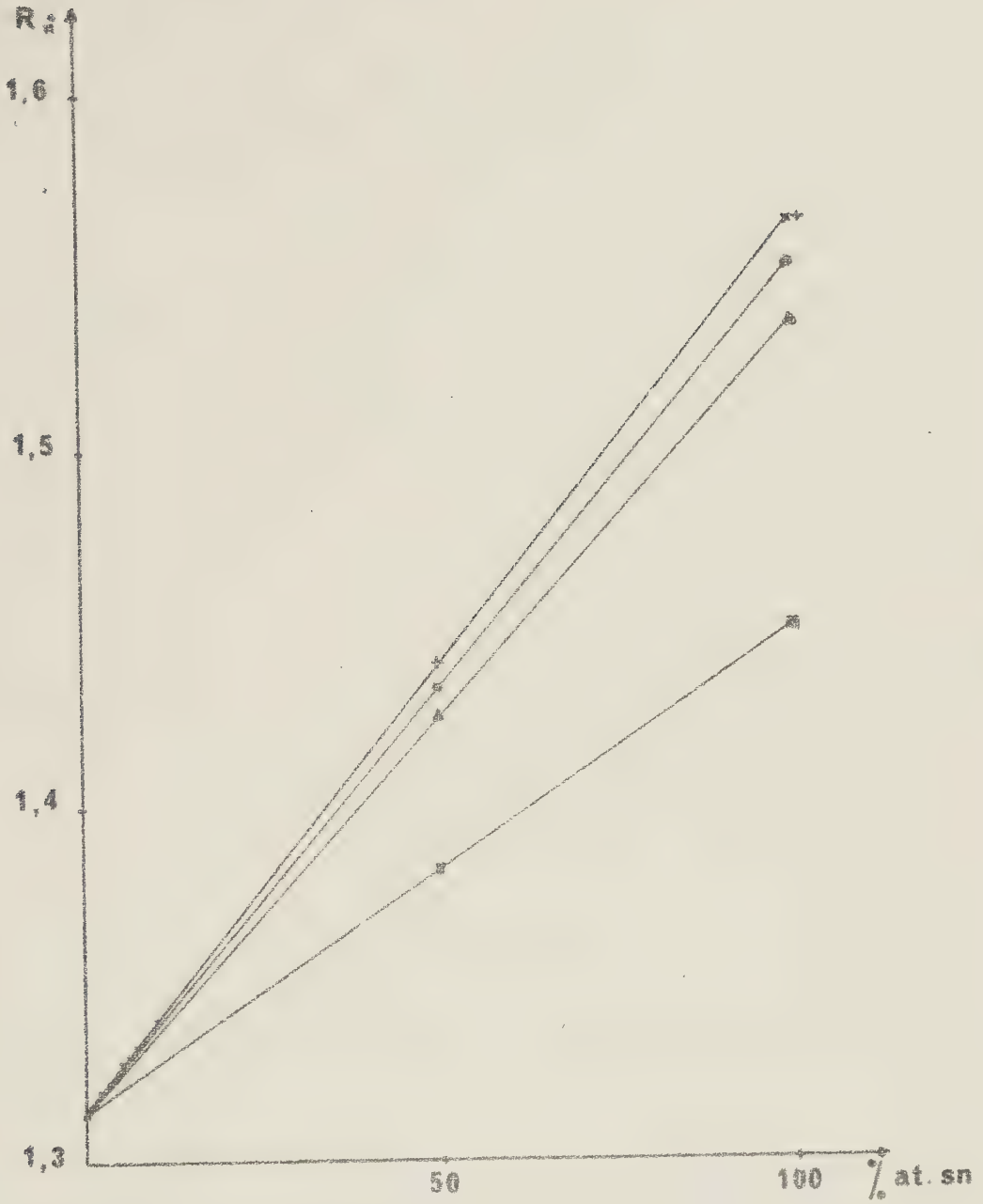


FIG. II-3. — Evolution du rayon atomique moyen en fonction du taux d'étain extrapolé à 100 % dans la solution solide α(V-Sn)

× nos valeurs expérimentales
\+ valeurs calculées d'après la théorie de CHESSIN
● " " " " GOLDSMITH
▲ " " " " VEGARD
■ " " " " FRIEDEL

dans la structure du solvant.

$$V_{T\,soluté} = V_h + V_s$$

La loi de Végard corrigée s'écrit alors :

$$V_{maille} = (1 - x)V_{T\,solvant} + x\,V_{T\,soluté}$$

où $V_{T\,solvant}$ est la somme du volume propre d'un atome de solvant dans sa structure et du volume de vide qui lui appartient.

Cette théorie s'accorde bien aux résultats expérimentaux.

- Les écarts peuvent être dûs selon Friedel (57) aux différences de compressibilité χ_1 et χ_2 des deux composants.

Soient r_1 χ_1 υ les rayon , compressibilité et rapport de Poisson des atomes du solvant ,

r_2 χ_2 les rayon , compressibilité des atomes du soluté.

Le rayon moyen r de la solution solide est donné par la relation :

$$r = \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1} \; \frac{\alpha + \frac{\chi_1}{\chi_2}}{\alpha + 1} \; c \right) r_1 + r_1$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{(1 + \upsilon)\chi_1}{2(1 - 2\upsilon)\chi_2}$$

L'accord entre cette théorie et nos résultats expérimentaux est nettement moins bon .

La figure (II-3) donne $r_{moyen} = f$ % Sn calculé d'après ces différentes théories et nos valeurs expérimentales . La théorie de Chessin semble s'accorder le mieux au cas présent.

III - Etude de V_3Sn

La phase V_3Sn existe sous deux formes A_{15} et $D_{0_{19}}$.

a/ La phase A_{15}

La phase V_3Sn de structure A_{15} (groupe d'espace O_h^3 Pm3n)

...

est connue depuis longtemps (5) , mais les auteurs sont en désaccord sur sa composition exacte 21 % at. Sn pour les uns (6) , 25 % at. Sn pour les autres (5). Les alliages que nous avons préparés vers 850° comportaient de 15 à 25 % at. Sn ; analysés aux rayons X , ils sont tous hétérogènes et présentent à côté des raies de la phase cubique A_{15}, les raies caractéristiques d'une phase nouvelle. Pour atteindre à une phase unique , nous avons dû broyer et recuire les alliages plusieurs fois.

La phase A_{15} est pure à 21 % at. Sn. Elle a pour paramètre

$$a = 4,981 \text{ Å} \pm 0,001$$

Une fois formée , cette phase est stable de l'ambiante jusqu'à au moins 1100°C , température maximale atteinte au cours des cycles d'A. T. D.

Sa composition ne correspond pas au rapport 3 : 1 qui caractérise les phases A_{15} . La comparaison entre la densité mesurée et celle calculée en modifiant les positions équivalentes indiquées Tableau (II-1) soit par des lacunes en Sn , soit par une substitution d'atomes Sn par des atomes V, permet de conclure à cette dernière organisation.

densité mesurée	densité calculée g/cm^3		
	$V_3 Sn_{1-x} \square_x$	$V_{3+x} Sn_{1-x}$	$V_3 Sn$
	x = 0,2	x = 0,16	
6, 86	6, 65	7	7, 3

Le tableau (II-2) analyse le diagramme X de la phase A_{15} : il montre un assez bon accord entre les intensités observées et les intensités calculées (R = 0, 11 et B = 1, 6 k = 0, 0029)

...

Tableau II-1 : Positions équivalentes dans la structure A_{15}

élément	positions								
2 Sn	0	0	0	1/2	1/2	1/2			
6 V	1/4	0	1/2	1/2	1/4	0	0	1/2	1/4
	3/4	0	1/2	1/2	3/4	0	0	1/2	3/4

Tableau II-2 : Analyse du diagramme X de V_3Sn A_{15}
(ray^t Kα_1 du cuivre)

h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$ %	$I_{calculée}$ 21 % Sn
110	3, 5227	3, 5226	35, 6	31, 2
200	2, 4894	2, 4905	49, 9	49, 2
210	2, 2280	2, 2275	46, 5	63
211	2, 0339	2, 0335	100	100
220	1, 7608	1, 7610	5, 3	3, 8
310	1, 5757	1, 5751	6, 7	5
222	-	1, 4379	-	0, 6
320	1, 3814	1, 3815	7, 2	8, 8
321	1, 3310	1, 3312	36, 2	37, 5
400	1, 2456	1, 2452	9, 3	9, 3
330	1, 1742	1, 1740	-	0, 8
411			-	1, 54
420	1, 1140	1, 1138	9, 6	8, 8
421	1, 0866	1, 0869	4, 8	6, 3
332	1, 0619	1, 0619	8, 1	7, 4
422	-	1, 0167	-	0, 9

...

b/ La phase $D0_{19}$

De 22 à 24 % at. Sn , les alliages sont formés de deux phases : la phase A_{15} et une phase nouvelle dont la structure hexagonale est de type $D0_{19}$ et appartient au groupe spatial D^4_{6h} P6 3/mmc (50 , 51). La phase $D0_{19}$ subsiste seule à 25 % at. Sn. Elle est très difficile à préparer et les alliages de cette composition sont formés des phases A_{15} , $D0_{19}$ et d'étain après un premier recuit à 850°C. L'intensité des raies de la phase $D0_{19}$ augmente après chaque traitement thermique au détriment de celle des raies de la phase A_{15} et de l'étain qui finalement disparaissent.

Les paramètres de la phase $D0_{19}$ sont

$$a = 5,69_4 \text{ Å} \pm 0,002$$

$$c = 4,55_5 \text{ Å} \pm 0,002$$

Des cycles d'A. T. D. montrent qu'une fois formée , elle est stable de l'ambiante jusqu'à au moins 1100°C .

Le tableau II-3 donne les positions équivalentes.

Tableau II-3 . Positions équivalentes dans la structure $D0_{19}$

élément	positions								
2 Sn	1/3	2/3	1/4	2/3	1/3	3/4			
6 V	x	2 x	1/4	2 $\bar{x}$	$\bar{x}$	1/4	x	$\bar{x}$	1/4
	$\bar{x}$	2 x	3/4	2 x	x	3/4	$\bar{x}$	x	3/4

Pour ce type de structure , x est donné voisin de 5/6.

Les intensités des raies mesurées par comptages sur diffractomètre Philips nous ont permis de déterminer avec précision la valeur du paramètre x de position des atomes V.

Le facteur de reliabilité calculé sur les intensités tient

...

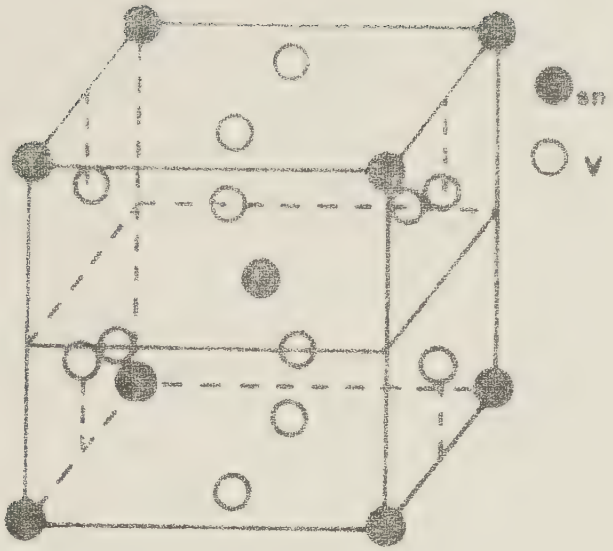


FIG. II-4. *Structure* A_{15}.

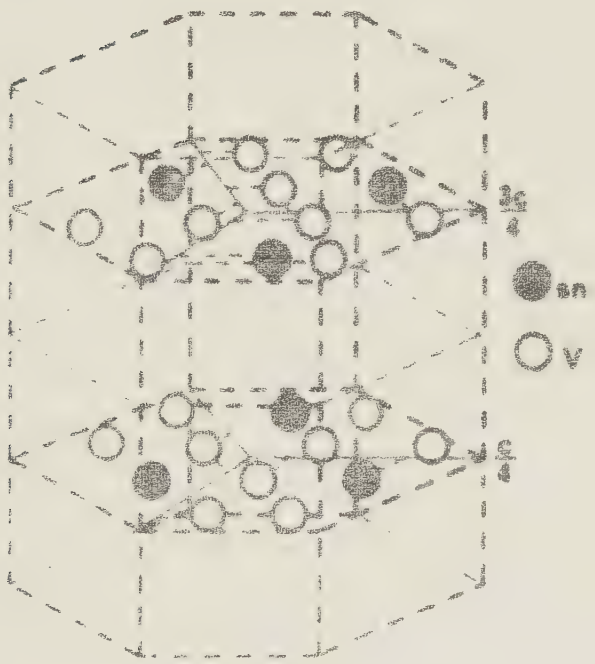


FIG. II-5. *Structure* D_{0_a}.

compte d'un facteur global de température. La meilleure valeur obtenue

$$R = \frac{\sum |I_o - k I_c|}{\sum I_o} = 0,066$$

correspond à une valeur de x de 0,840 , k étant égal à 0,00114 et le terme B du facteur de Debye à 0,90. L'erreur sur x est $\pm$ 0,001. Le tableau II-4 analyse le diagramme X de la phase D_{019} en donnant à x la valeur 0,840.

c/ Discussion

La phase cubique A_{15} peut être obtenue assez facilement à 21 % Sn alors que la phase de structure D_{019} ne se forme que progressivement à partir du composé A_{15} et d'étain.

Comparons ces deux structures (fig. II-4 , II-5).

La structure D_{019} présente une succession de plans de cote $\frac{c}{4}$ et $\frac{3c}{4}$ distants de $\frac{c}{2}$ = 2,28 Å , plans contenant chacun un atome Sn et trois atomes V . La structure A_{15} peut être considérée comme formée par une succession de plans parallèles à la base , plans distants les uns des autres de $\frac{a}{4}$ = 1,24 Å . Les plans de cote a et $\frac{a}{2}$ contiennent les deux types d'atomes , les plans de cote $\frac{a}{4}$ et $\frac{3a}{4}$ ne contiennent que des atomes V. Les deux structures sont donc constituées d'une succession de plans (0 0 1) parallèles à la base : il y a deux fois plus de ces plans d'atomes dans la structure A_{15} que dans la structure D_{019}. Le tableau II-5 permet de comparer l'environnement des atomes dans les deux structures.

...

Tableau II-4 - Diagramme X de $V_3SnD_{0,19}$

(rayonnement $K\alpha_1$ du cobalt)

h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$	$I_{calculée}$
100	4,9299	4,9311	4,59	5,44
101	3,3470	3,3459	25,88	25,34
110	2,8471	2,8471	13,19	9,60
200	2,4660	2,4656	27	25,34
002	2,2773	2,2777	26	26,49
201	2,1674	2,1682	100	100
102	2,0685	2,0676	-	1,12
210	1,8634	1,8638	2,37	2,62
112	1,7787	1,7784	5,34	4,54
211	1,7251	1,7249	6,99	4,50
202	1,6736	1,6729	14,74	13,14
300	1,6433	1,6437	3,30	1,63
103	1,4515	1,4511	-	1,87
212	1,4428	1,4423	-	2,11
220	1,4237	1,4235	14,10	14,26
310	-	1,3676	-	0,32
302	1,3325	1,3328	-	1,64
311	1,3102	1,3098	-	2,94
203	1,2925	1,2928	16,64	15,96
400	1,2333	1,2328	-	2,28
222	1,2070	1,2071	17,75	17,67
401	1,1900	1,1899	12	12,70

...

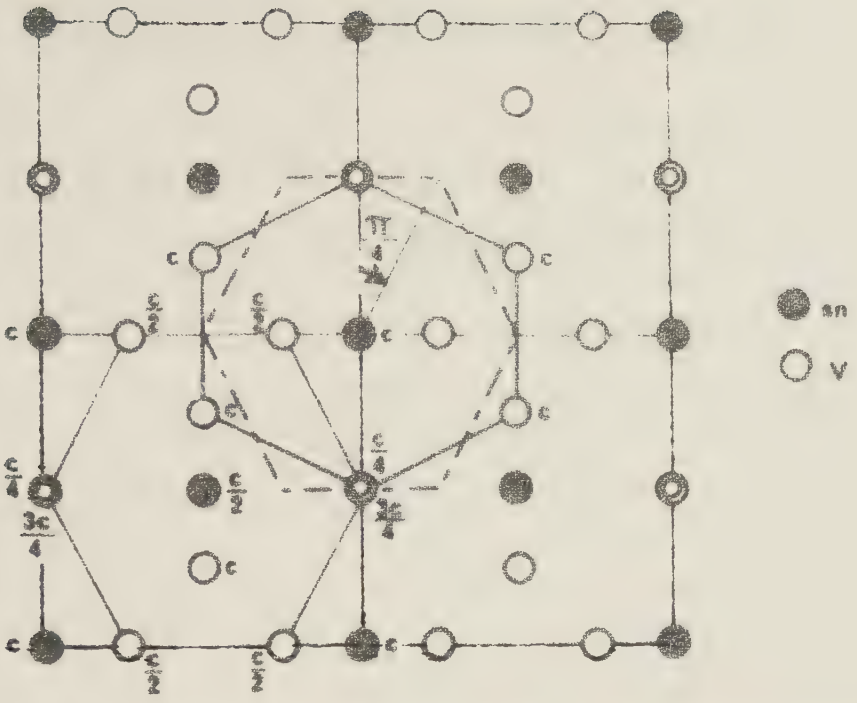


FIG. II-6. — *Projection des atomes de la maille A_{15} dans le plan de base, rotation de $\frac{\pi}{4}$ des hexagones des plans c.*

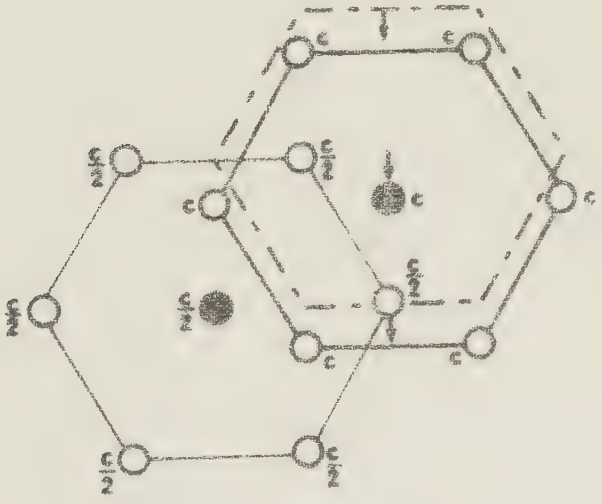


FIG. II-7. — *Glissement des plans c par rapport aux plans $\frac{c}{2}$ faisant suite à la rotation de $\frac{\pi}{4}$ des hexagones des plans c.*

Tableau II-5 - Distances interatomiques dans les structures A_{15} et D_{019}

V_3Sn A_{15}			V_3Sn D_{019}		
voisins		distances interatom. en Å	voisins		distances interatom. en Å
Sn	12 V	2,784	Sn	6 V	2,918
V	2 V	2,49		6 V	2,845
	4 Sn	2,784	V	2 Sn	2,918
	8 V	3,05		2 Sn	2,845
				4 V	2,918
				4 V	2,845

Dans le cas de la structure A_{15}, l'étain est entouré de 12 atomes de vanadium, situés à la même distance. Dans le cas de la structure D_{019}, l'environnement d'un atome d'étain est le même que précédemment et les distances entre atomes, quoique voisines de celles observées dans la structure A_{15} sont un peu supérieures. Ce fait peut s'expliquer. En effet, nous avons vu que dans un alliage de structure A_{15}, une partie des atomes Sn est substituée par des atomes V. Puisque les atomes de vanadium ($r = 1,32$ Å) sont plus petits que les atomes d'étain ($r = 1,41$ Å), le volume de la maille et les distances interatomiques sont inférieurs à ce qu'ils seraient si la phase existait à 25 % Sn.

La filiation entre la structure A_{15} et la structure D_{019} peut être envisagée de la façon suivante (fig. II-6, II-7).

1. Les atomes de vanadium des plans $\frac{c}{4}$ et $\frac{3c}{4}$ passent dans les plans $\frac{c}{2}$ et c. En considérant la structure comme formée d'une succession de plans d'indices (0 0 1), la moitié de ces plans

...

disparaissent et le paramètre a_z diminue.

$$c = 4,55_5 \text{ Å } (D_{019}) < a = 4,98_1 \text{ Å } (A_{15})$$

Dans les plans restants, l'organisation en hexagones des atomes V autour d'un atome Sn ressemble beaucoup à celle des atomes dans les plans $\frac{c}{4}$ et $\frac{3c}{4}$ de la structure D_{019} à quelques déformations près. Il est logique de penser que pour des raisons de symétrie ces hexagones sont réguliers et que puisque l'encombrement des plans c et $\frac{c}{2}$ a augmenté, le paramètre a_x de la maille augmente aussi :

$$a (D_{019}) > a (A_{15})$$

2. Les hexagones des plans c subissent dans leur plan une rotation de $\frac{\pi}{4}$ suivie d'un léger glissement.

La position relative des plans d'atomes les uns par rapport aux autres donne alors l'exacte représentation de l'organisation de la maille D_{019}.

Ces deux phases présentent une différence de structure essentielle susceptible d'expliquer les différences observées dans leurs propriétés électriques et magnétiques. Dans la structure A_{15}, un atome V a deux voisins V à très courte distance 2,49 Å, distance voisine du double du rayon covalent du vanadium (2 x 1,22 Å). Ces atomes V forment des chaînes orientées dans les trois directions $\frac{1}{4}$. Dans la structure D_{019}, un atome de vanadium a 8 voisins à 2,92-2,84 Å.

IV - Etude de la phase V_2Sn_3

Cette phase, jamais observée jusqu'ici, a été préparée par diffusion dans l'état solide à 600°C pendant 15 jours (49). Des analyses thermiques différentielles montrent qu'elle est stable de l'ambiante jusqu'à 765°C, température où elle se décompose en V_3Sn et Sn.

...

Elle existe seule entre 60 et 63 % at. Sn. A 64 % , elle coexiste avec l'étain. Elle cristallise dans une structure orthorhombique appartenant au groupe spatial D_{2h}^{24} Fddd. Le composé type $CuMg_2$ comporte 16 groupements ($CuMg_2$) par maille élémentaire. Le faible écart stoechiométrique de 60 à 63 % at. Sn n'entraîne pas de variation visible sur les paramètres :

$$a = 9,49_8 \text{ Å} \pm 0,005$$
$$b = 5,48_4 \text{ Å} \pm 0,005 \qquad \frac{a}{b} = \sqrt{3}$$
$$c = 18,67_5 \text{ Å} \pm 0,01$$

La rapport $\frac{a}{b}$ vaut exactement $\sqrt{3}$. Cette phase a une structure pseudo-hexagonale qui peut être interprétée dans une symétrie hexagonale avec les paramètres

$$a = 5,48_4 \text{ Å}$$
$$c = 18,67_5 \text{ Å}$$

Une question se pose : V_2Sn_3 de structure $CuMg_2$ est-il un composé lacunaire en étain $V Sn_{2-x}\square_x$ ou un composé substitué $V_{1+x}Sn_{2-x}$. La comparaison des densités observées et calculées montre qu'il s'agit d'une substitution (Tableau II-6)

Tableau II - 6

densité calculée			densité mesurée
$V Sn_2$ stoechiométrique	V_2Sn_3		
	$VSn_{2-x}\square_x$ x=0, 5	$V_{1+x}Sn_{2-x}$ x = 0,2	7, 44 7, 49
7, 88	6, 25	7, 50	7, 44

Le tableau (II-7) donne l'indexation des plans de diffraction et l'intensité observée.

...

Tableau II-7 - Diagramme X de V_2Sn_3

h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$
113	3,7797	3,7758	f
115	2,9364	2,9359	m^+
311	2,7120	2,7128	F
022	2,6322	2,6309	F
206	2,6026	2,6032	F
313	2,5084	2,5093	F
400 220	2,3745	2,3746	m
008	2,3327	2,3344	f
117	2,3258	2,3260	F
315	2,2089	2,2103	f
404 224	2,1160	2,1166	très F
119	1,9011	1,9014	f
228 408	1,6648	1,6647	f
319	1,6542	1,6546	f
515 135	1,6179	1,6179	m
1111	1,5983	1,5987	très f
331	1,5775	1,5774	m
602	1,5598	1,5607	m
426	1,5549	1,5550	F
0210	1,5437	1,5435	m
333	1,5341	1,5342	m

...

Tableau II-7 - Diagramme X de V_2Sn_3 (suite)

h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$
137 517	1,4890	1,4893	F
3111	1,4435	1,4435	F
040 620	1,3708	1,3710	F
519 139	1,3578	1,3576	f
3113	1,2727	1,2725	m
339	1,2587	1,2586	très f
535 715	1,2422	1,2422	f
1311 5111	1,2335	1,2335	très f
246	1,2137	1,2131	m
6010	1,2074	1,2074	f
1115	1,2043	1,2043	très f
0214	1,1997	1,1995	f
440 800	1,1872	1,1872	très f
717 537	1,1810	1,1810	m
3111	1,1581	1,1578	m
804 444	1,1505	1,1506	m

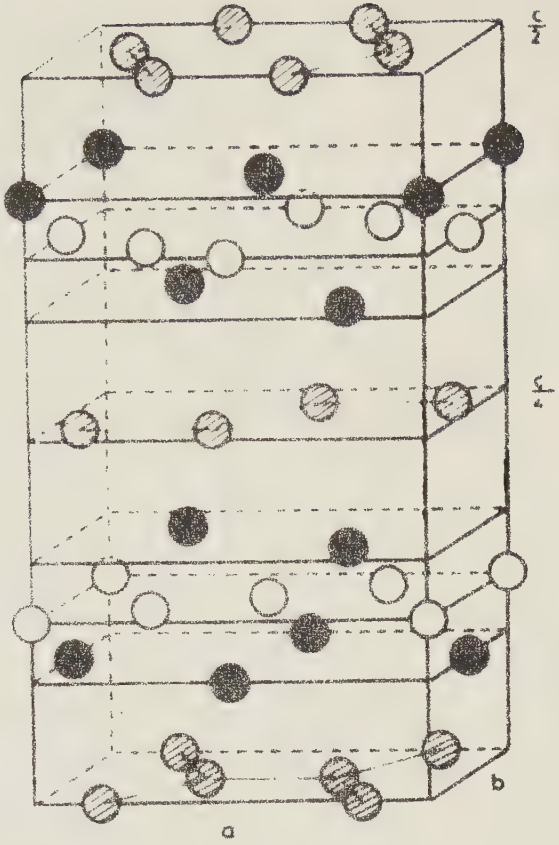


FIG II 8 : structure de V_2Sn_3

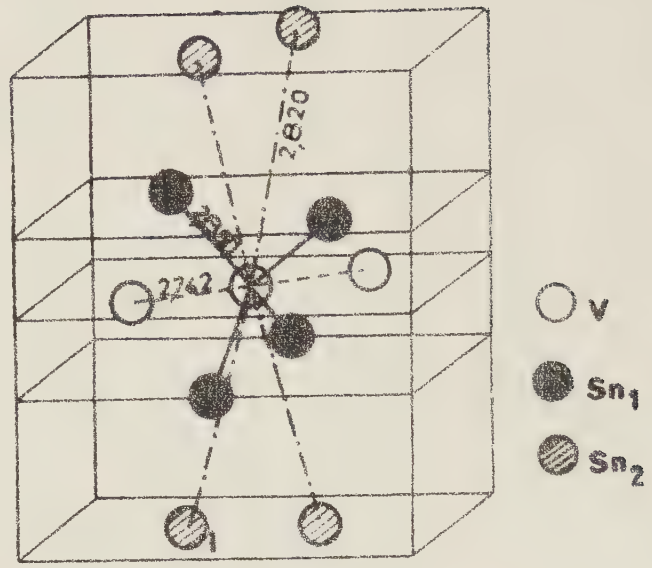


FIG II 9 : voisins d'un atome V

Les positions équivalentes des atomes dans la maille, si la phase avait une composition correspondant au rapport 2 : 1, sont résumées dans le tableau suivant (II-8)

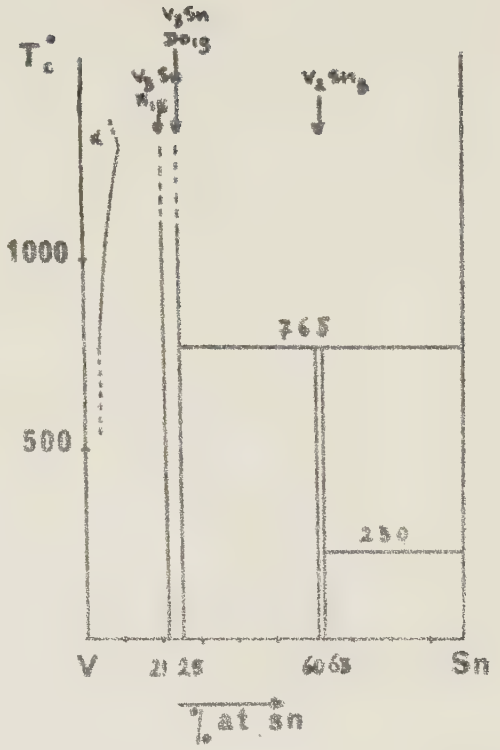
Tableau II - 8

Atome	Positions équivalentes (0 0 0 0 1/2 1/2 1/2 0 1/2 1/2 1/2 0) +
16 V (g)	0 0 z_1 0 0 $\bar{z}_1$ 1/4 1/4 1/4 - z_1 1/4 1/4 1/4+z_1
16 Sn_I(g)	0 0 z_2 0 0 $\bar{z}_2$ 1/4 1/4 1/4 - z_2 1/4 1/4 1/4+z_2
16 Sn_{II}(e)	x 0 0 $\bar{x}$ 0 0 1/4-x 1/4 1/4 1/4+x 1/4 1/4

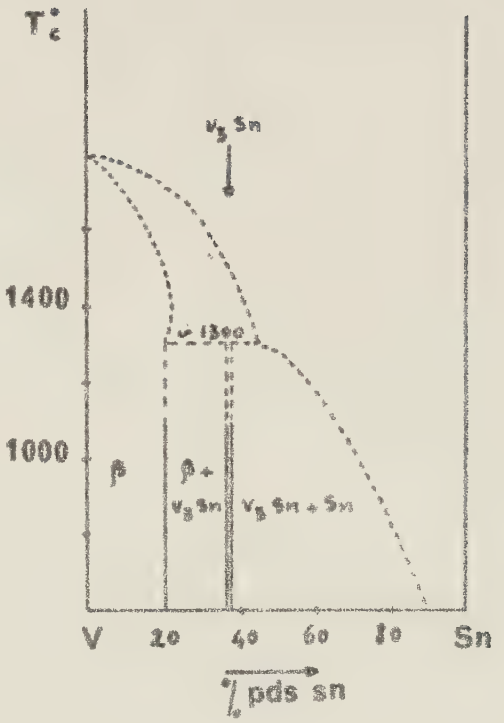
Les paramètres de position x, z_1 et z_2 ont approximativement pour valeur $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{8}$ et $\frac{5}{12}$ dans ce type de structure. Des considérations géométriques ont permis une approche plus précise de ces paramètres dans le cas particulier de V_2Sn_3.

La figure (II-8) montre l'organisation cristalline des structures de type Fddd. Nous y distinguons deux types d'atomes d'étain dénommés Sn_I et Sn_{II} et des atomes de vanadium. Après avoir remarqué que la maille V_2Sn_3 était pseudo-hexagonale, nous avons considéré la succession des plans parallèles au plan de base (a, b). Chacun de ces plans ne comporte qu'un seul type d'atome qui, dans les plans de Sn_I et de V sont disposés en hexagones réguliers de côté 5,484 Å du fait de la relation entre les paramètres cristallins $a = b\sqrt{3}$. Les atomes Sn_{II} ne seront eux aussi disposés en hexagones réguliers de côté 3,17 Å que si le paramètre x vaut $\frac{1}{6}$. D'autre part, pour que les atomes V soient équidistants des plans d'étain I et d'étain II, il faut que $z_1 = \frac{1}{8}$ (fig. II-9). La géométrie de la maille nous amène à choisir pour x et z_1, les valeurs simples de $\frac{1}{6}$ et $\frac{1}{8}$.

...



selon nous-mêmes



selon Köster [6]

FIG II - 10 — DIAGRAMME V-Sn

Des mesures de densité optique effectuées sur les raies simples d'un diagramme de poudre de V_2Sn_3, obtenu avec le rayonnement K_α du cuivre, permettent de déduire la valeur des facteurs de structure expérimentaux. Le calcul des positions atomiques par une méthode de moindres carrés, comparant les facteurs de structure théoriques aux facteurs expérimentaux, confirme l'hypothèse précédente.

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$x = 0,1666$ erreur $0,003$

$z_1 = 0,126$ erreur $0,002$

$z_2 = 0,417$ erreur $0,001$

pour un facteur de reliabilité $Q = \frac{\sum |F_o - kF_c|}{\sum F_o}$ de $0,074$ calculé en négligeant l'influence du facteur de température.

Le tableau (II-9) compare les facteurs de structure expérimentaux à ceux calculés avec les paramètres de position mentionnés ci-dessus. Le tableau (II-10) donne les distances interatomiques.

V - Conclusions

Nous proposons en comparaison avec celui déjà établi (6) un diagramme d'équilibre entre les diverses phases du système V-Sn (fig. II-10).

VI - Etude des composés ternaires $(VFe)_3Sn$

Une étude comparative des caractéristiques magnétiques et cristallographiques des deux phases V_3Sn D_{019} et Fe_3Sn met en évidence de nombreux points communs (Tableau II - 11).

...

Tableau II-9

Comparaison entre les facteurs de structure observés et calculés pour V_2Sn_3 (rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre)

h k l	$F_{observé}$	$F_{calculé}$	$\lvert F_{obs} - F_{calc} \rvert$
115	350	268	82
311	389	389	-
022	537	526	11
206	527	519	8
313	352	324	28
117	423	405	18
315	105	104	1
119	198	182	16
319	149	143	6
1111	152	138	14
331	311	321	10
602	466	434	32
426	466	429	37
0210	365	418	53
333	272	267	5
3111	396	426	30
3113	403	398	5
339	158	126	32
246	328	378	50
0214	340	395	55
3311	348	379	31

...

Tableau II-10

Distances interatomiques dans le composé V_2Sn_3

Atome	Voisins	Distances interatomiques en Å
V	2 V	2, 742
	2 Sn_{II}	2, 820
	2 Sn_{II}	2, 820
	2 Sn_I	2, 850
	2 Sn_I	2, 850
Sn_I	2 V	2, 850
	2 V	2, 850
	1 Sn_I	3, 111
	2 Sn_I	3, 152
	2 Sn_{II}	3, 490
	4 Sn_{II}	3, 527
	2 Sn_{II}	3, 527
Sn_{II}	2 V	2, 820
	2 V	2, 820
	2 Sn_{II}	3, 165
	1 Sn_{II}	3, 165
	2 Sn_I	3, 490
	2 Sn_I	3, 527
	4 Sn_I	3, 527

...

Tableau II-11

V_3Sn	Fe_3Sn
- structure D_{019} - paramètres a = 5, 694 Å c = 4, 555 Å - composition 25 % at. Sn - température de préparation 800°C - paramagnétique de Pauli χ = 268. 10^{-6}uem/at. V	- structure D_{019} - paramètres a = 5, 458 Å c = 4, 361 Å - composition 24,5 % at. Sn - stable entre 750 et 850°C - ferromagnétique θ_c = 470°

Les phases V_3Sn et Fe_3Sn adoptent toutes deux la structure D_{019}. Elles sont pures pour une concentration en étain très voisine (24, 5 at % Sn pour Fe_3Sn , 25 % pour V_3Sn). Comme leur température de formation est la même , il est permis d'envisager de substituer du fer au vanadium dans V_3Sn et du vanadium au fer dans Fe_3Sn.

Les alliages ternaires (Fe-V-Sn) à 25 % at. Sn sont préparés par recuit à la température de 800°C. Lorsque la teneur en vanadium est forte , les difficultés déjà rencontrées dans l'élaboration de V_3Sn apparaissent. La préparation ne devient facile que lorsque le fer est présent en quantité assez importante (au moins 15 % at.) . Le passage de V_3Sn à Fe_3Sn ne se fait pas de manière continue . La solution solide est large , mais limitée du côté de V_3Sn , nulle du côté de Fe_3Sn ; dans la zone intermédiaire apparaît une phase nouvelle.

Nous décrirons la solution solide de fer dans V_3Sn , la solution solide de vanadium dans Fe_3Sn et dans une troisième partie , la phase intermédiaire.

...

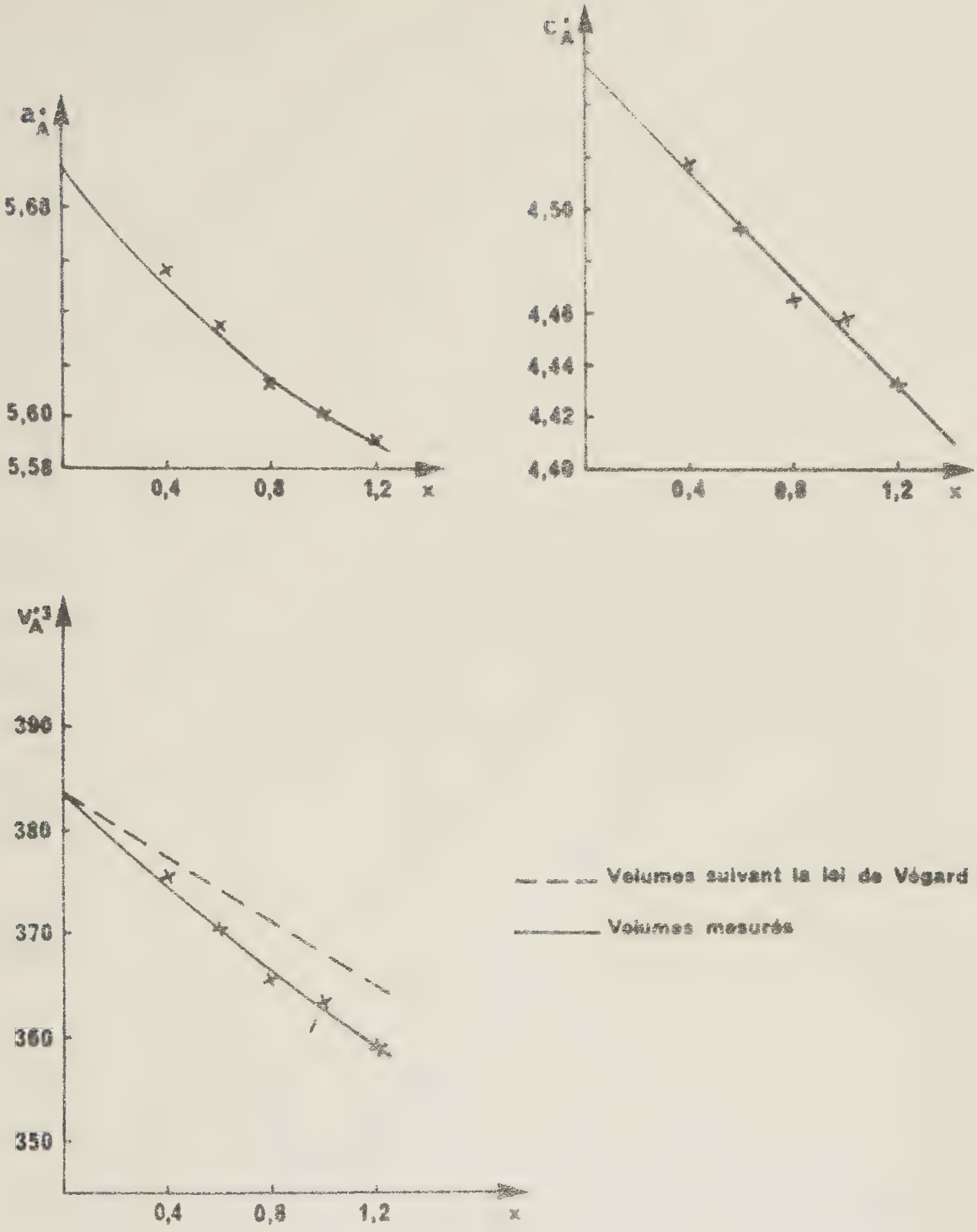


FIG. III - 11. — *Variation en fonction de x des paramètres et du volume des phases $V_{3-x}Fe_xSn$.*

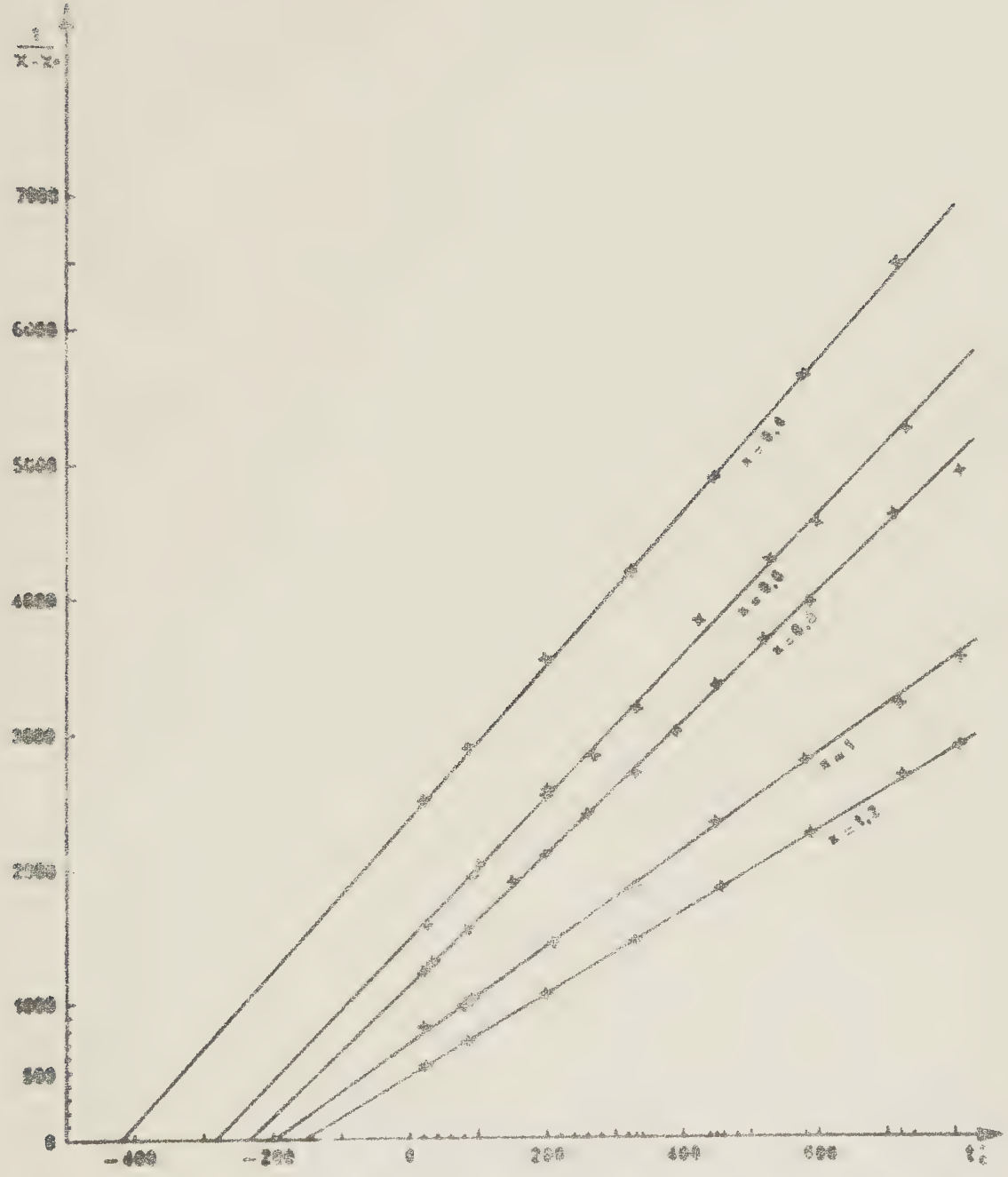


FIG. II-12$_a$ — *Variation de* $\dfrac{1}{\chi - \chi_0}$ *en fonction de la température pour les différentes phases* $V_{3-x}Fe_xSn$.

a/ La solution solide $(V_{3-x}Fe_x)Sn$

La substitution du fer au vanadium dans V_3Sn est limitée à x = 1, 2. Au-delà apparaissent les raies d'une phase nouvelle. Les paramètres de la phase $V_{3-x}Fe_xSn$ passent de

$a = 5,69_4$ Å $\quad c = 4,55_5$ Å $\quad$ pour x = 0

à $a = 5,58_5$ Å $\quad c = 4,43_3$ Å $\quad$ pour x = 1, 2

ce qui entraîne une diminution progressive mais non linéaire du volume de la maille (fig. II-11).

Tous les ternaires sont paramagnétiques. La susceptibilité magnétique a été mesurée de l'ambiante à 800° C ; elle est rapportée à un atome métallique. Pour chaque terme de la solution solide , la variation de $\frac{1}{\chi} = f(T)$ est représentée par une courbe dont la concavité est tournée vers l'axe des abscisses . Pour obtenir une droite , il faut retrancher à la susceptibilité expérimentale un terme constant χ_o . Dans le cas des solutions solides de fer dans V_3Sn , χ_o est positif et de valeur assez élevée , ce qui indique l'existence d'un paramagnétisme constant superposé. Ce terme χ_o tient certainement compte du diamagnétisme global moléculaire qui ne peut habituellement pas être évalué du fait de la non connaissance de la structure électronique des éléments dans les composés semi-métalliques. La grandeur $\chi - \chi_o$ suit , en fonction de la température , une loi de Curie-Weiss

$$\frac{1}{\chi - \chi_o} = \frac{T - \theta_p}{C}$$

Ces droites (fig. II-12) permettent de déterminer les valeurs de θ_p et de C. Le moment en magnétons de Bohr , rapporté à un atome métallique , s'en déduit par la relation $M = \sqrt{8\,C}$. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (II-12).

...

Tableau II-12

composition	x	χ_o uem/at. métallique	θ_p °K	C	moment en μ_B/ atome métallique
$V_{2,6}$ $Fe_{0,4}$ Sn	0,4	$+180.10^{-6}$	-147°	0,177	1,19
$V_{2,4}$ $Fe_{0,6}$ Sn	0,6	$+230.10^{-6}$	- 7°	0,191	1,23
$V_{2,2}$ $Fe_{0,8}$ Sn	0,8	$+250.10^{-6}$	+ 43°	0,206	1,28
V_2 Fe Sn	1	$+250.10^{-6}$	+ 78°	0,282	1,50
$V_{1,8}$ $Fe_{1,2}$ Sn	1,2	$+300.10^{-6}$	+123°	0,316	1,62

Nous pouvons faire quelques remarques sur la formation des composés ternaires issus de V_3Sn $D0_{19}$:
La phase V_3Sn adopte très difficilement la structure $D0_{19}$. C'est d'ailleurs une des rares phases de structure $D0_{19}$ connues de formule A_3X où X est un métalloïde des groupes III_b , IV_b , V_b et A un métal des groupes V_a ou VI_a . Tous les composés A_3X sont de structure $A15$ ou n'existent pas , sauf peut-être Ta_3Si_{1-x} , signalé de structure $D0_{19}$ (56). En revanche , les composés Ti_3X sont le plus souvent de type $D0_{19}$. Le vanadium montre un caractère intermédiaire entre ces deux tendances. Le fer de rayon atomique plus petit que le vanadium semble favoriser la formation de la structure V_3Sn $D0_{19}$ lorsqu'il se substitue au vanadium.

b/ Solution solide de vanadium dans Fe_3Sn

Le vanadium , même en quantité très faible (1 % at.) ne se substitue pas au fer dans la phase Fe_3Sn. L'analyse aux rayons X d'échantillons de composition globale $Fe_{3-x}V_xSn$ montre à côté de la phase Fe_3Sn non substituée , la phase Fe_5Sn_3 substituée par V de

...

type B 8_2 présente en quantité très importante et un excès de fer. La proportion de la phase de structure B 8_2 augmente très vite avec la proportion du vanadium. Nos résultats confirment ceux obtenus par ailleurs dans le laboratoire (59) à savoir que la phase Fe_3Sn semble ne tolérer aucune substitution du fer par un autre métal.

c/ Etude de la phase intermédiaire $Fe_{3,4-x}V_xSn_{0,6}$

Par analogie avec Co_2VSn, Ni_2VSn, certains chercheurs ont essayé, sans résultats, de préparer la phase Fe_2VSn. Cette phase existe, mais pas à la composition stoechiométrique. Son domaine d'existence est très différent de celui des phases Co_2VSn et Ni_2VSn, mais sa structure est identique.

1. Propriétés

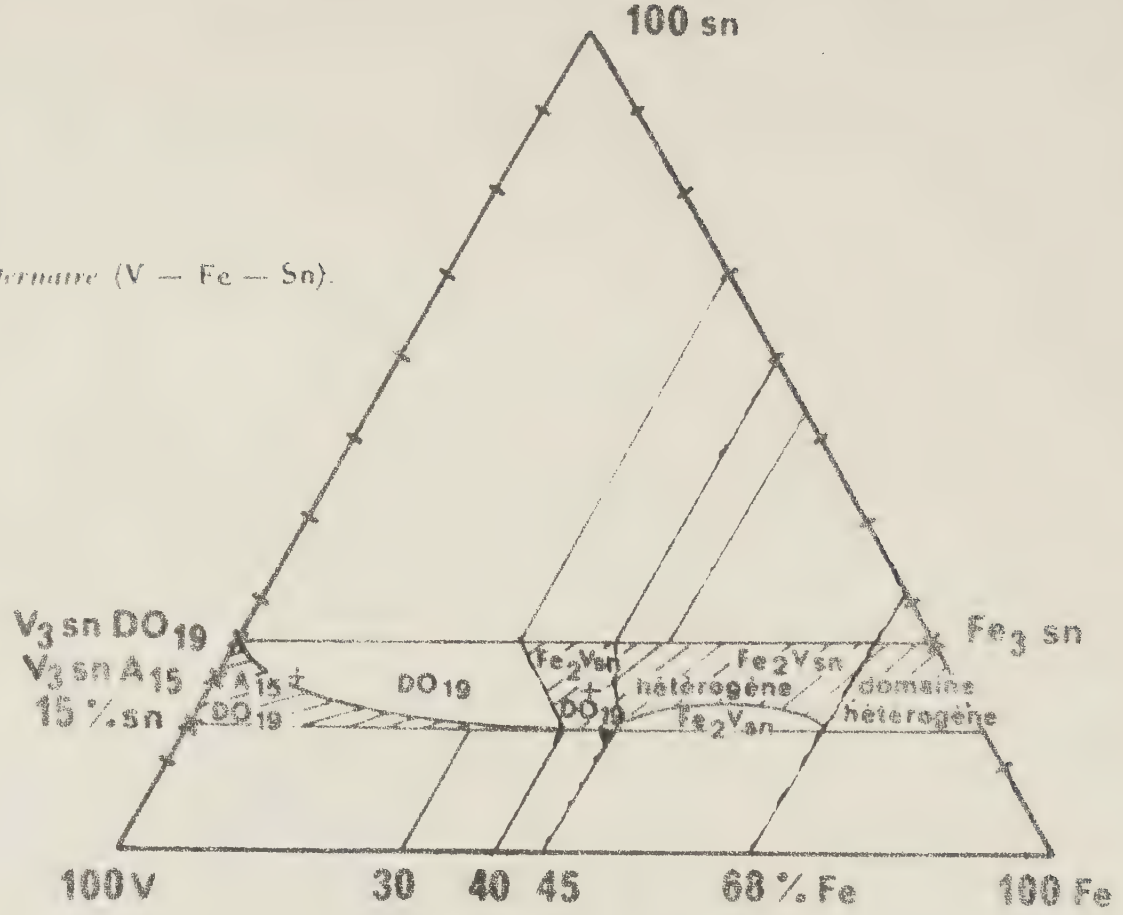
- Domaine de composition

Les alliages $V_{3-x}Fe_xSn$ pour lesquels $1,2 < x < 1,6$ étudiés aux rayons X montrent l'apparition de raies supplémentaires aux côtés des raies de la phase $D0_{19}$ et des raies de l'étain. Pour $x > 1,6$, la phase $D0_{19}$ disparaît, et subsistent les raies de l'étain et des raies supplémentaires qui sont un peu différentes d'un alliage à l'autre. Cette zone du diagramme ternaire est polyphasée. Des alliages préparés à 20 % at.Sn présentent encore un excès d'étain et les rayons X révèlent des raies supplémentaires comparables à celles déjà observées. Ce n'est que parmi des alliages comportant 15 % at. Sn que nous avons pu isoler une nouvelle phase de formule générale $(FeV)_{3,4}Sn_{0,6}$. Elle existe pure de 45 à 68 % at. Fe et admet une légère variation dans sa teneur en étain (15 à 17 % at.). A 40 % at. Fe, apparaissent les raies de la phase $D0_{19}$ et à 70 % les raies du fer. Par la suite, nous attribuerons à cette phase la formule $Fe_{3,4-x}V_xSn_{0,6}$ qui correspond à une concentration en étain de 15 % at.

Cette phase se forme par recuit aux environs de 800°C et

...

FIG. II-13. *Diagramme ternaire* (V — Fe — Sn).



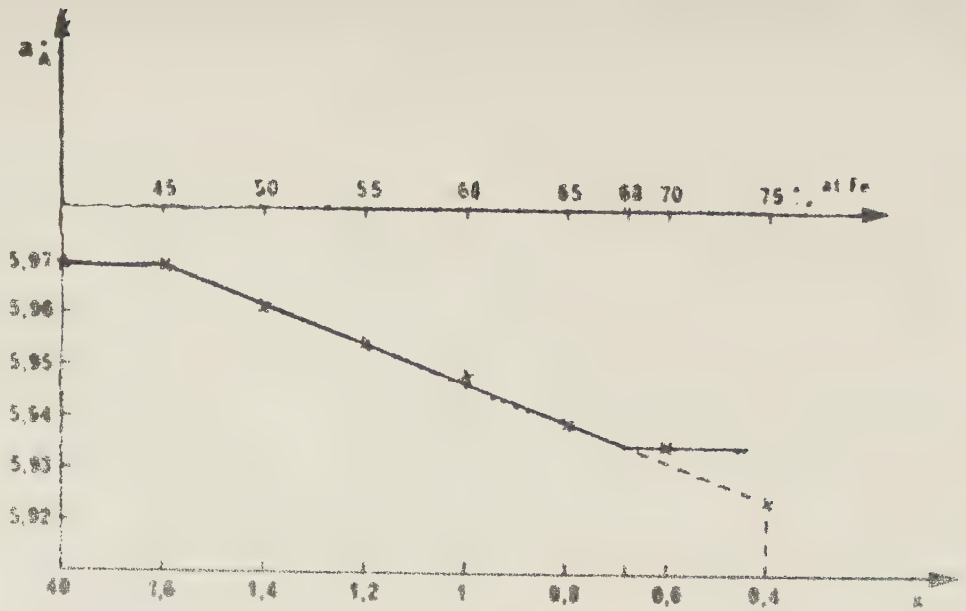


FIG. II-14. — *Variation du paramètre en fonction de x pour les phases* $Fe_{3,1-x}V_xSn_{0,6}$.

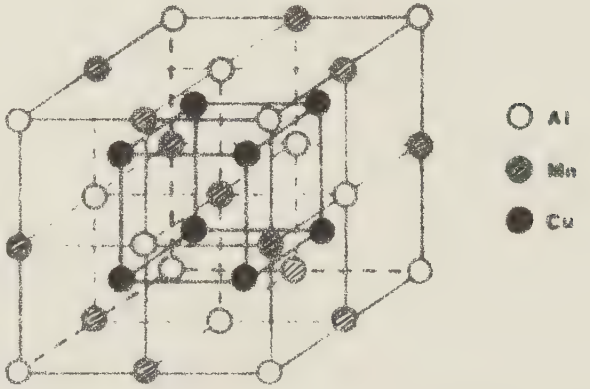


FIG. II-15. — *Structure type* Cu_2MnAl.

reste stable jusqu'à l'ambiante quand elle subit un refroidissement à 7°/heure . Elle se décompose aux environs de 950°C en chacun de ses éléments. La figure (II-B) représente le diagramme d'équilibre d'alliages ternaires (V-Fe-Sn) renfermant de 15 à 25 % at. Sn.

- Structure et évolution des paramètres

Cette phase cristallise dans le système cubique . Le paramètre varie linéairement de 5,969 ± 0,001 Å à 45 % at.Fe à 5,935 Å ± 0,001 à 68 % at.Fe (fig. II-14). Les indices des plans de diffraction sont tels que la somme des indices pris deux à deux pour chaque raie est toujours paire . Ces caractéristiques de diffraction permettent de rattacher la structure au groupe spatial 0_5^h Fm3m dont le composé type est la phase dite d'Heusler Cu_2MnAl à 16 atomes par maille (fig. II-15).

- Densités

Les densités ont été mesurées sur trois échantillons $Fe_{3,4-x}V_xSn_{0,6}$ de composition différente. Nos résultats sont les suivants :

$d = 7,58$ g/cm^3 pour $x = 1,6$

$d = 7,79$ g/cm^3 pour $x = 1,2$

$d = 7,93$ g/cm^3 pour $x = 0,8$

- Propriétés magnétiques

Tous les alliages $Fe_{3,4-x}V_xSn_{0,6}$ sont ferromagnétiques. Le point de Curie et le moment à saturation augmentent linéairement avec la teneur en fer (fig. II-16) et Tableau (II-13).

...

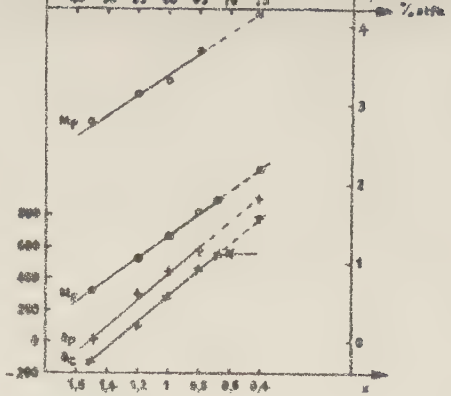


FIG. II-16. *Évolution du point de Curie ferromagnétique (θ_C) paramagnétique (θ_p), du moment rapporté à un atome de fer, ferromagnétique à saturation M_F, paramagnétique M_p, en fonction de x dans les phases $Fe_{2,4-x}V_xSn_{0,6}$*

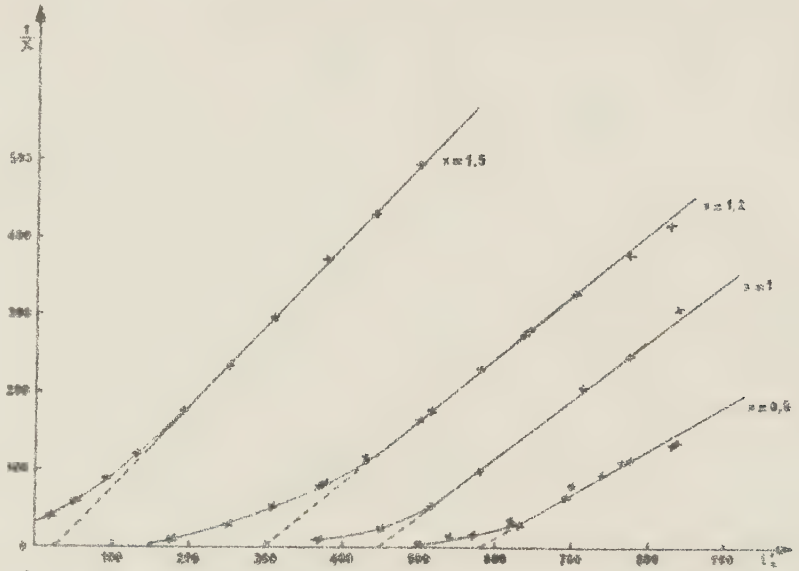


FIG. II-17. — *Variation de $\frac{1}{\chi}$ (où χ est rapporté à 1 atome de fer) en fonction de la température pour les alliages $Fe_{2,4-x}V_xSn_{0,6}$*

Tableau (II-13)

composition	x	θ_c	moment en μ_B/at. Fe
$Fe_{1,9}$ $V_{1,5}$ $Sn_{0,6}$	1, 5	- 130°C	0, 63
$Fe_{2,2}$ $V_{1,2}$ $Sn_{0,6}$	1, 2	+ 112°C	1, 07
$Fe_{2,4}$ V_1 $Sn_{0,6}$	1	+ 287°C	1, 36
$Fe_{2,6}$ $V_{0,8}$ $Sn_{0,6}$	0, 8	· 463°C	1, 65
$Fe_{2,72}$ $V_{0,68}$ $Sn_{0,6}$	0, 68	+ 564°C	1, 82

Il est intéressant de signaler que le point de Curie des alliages de composition $Fe_{3,32-x}\ V_x\ Sn_{0,68}$ est le même que le point de Curie des alliages de composition $Fe_{3,4-x}\ V_x\ Sn_{0,6}$ pour une même concentration en fer. Le fait que pour des teneurs différentes en Sn donc en V , le point de Curie est le même pour une même teneur en fer semble montrer que le vanadium n'intervient pas dans le "magnétisme coopératif". Au-delà du point de Curie , les différentes phases $Fe_{3,4-x}\ V_x\ Sn_{0,6}$ suivent la loi de Curie-Weiss (fig. II-17)

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$

Les valeurs expérimentales sont les suivantes (tableau II-14).

Le moment a été calculé en admettant que le vanadium n'était pas porteur.

...

Tableau (II-14)

x	θ_p °K	C	moment/at.Fe
1, 5	298	0, 96	2, 77
1, 2	568	1, 25	3, 15
1	718	1, 34	3, 27
0, 8	853	1, 75	3, 74

Les valeurs expérimentales de susceptibilité ne sont pas corrigées du diamagnétisme des éléments , mais les corrections ne semblent pas nécessaires car la variation de $\frac{1}{\chi} = f(T)$ est linéaire dans le domaine paramagnétique.

On constate une différence importante de l'ordre de 150°C entre θ_p déterminé par extrapolation de la partie linéaire des courbes et θ_c . La valeur de θ_c correspond à l'extrapolation de la portion non rectiligne de la courbe. Dans le domaine paramagnétique , le moment par atome de fer varie en fonction du taux de fer comme le moment à saturation (fig. II-16).

2. Discussion

Ce composé est très déficitaire en étain par rapport à la formule Fe_2VSn correspondant à la structure idéale. Sa teneur en fer peut varier dans des proportions importantes (de 45 à 68 % at.) . Nous allons d'abord définir la constitution du motif de la phase $Fe_{3,4-x}V_xSn_{0,6}$ par rapport au motif théorique qui contiendrait 16 atomes soit 8 Fe, 4 V et 4 Sn . Nous déterminerons ensuite la position des atomes dans la maille.

...

Le motif d'un alliage d'Heusler de type Cu_2MnAl comporte :

8 Cu	en position	1/4	1/4	1/4	1/4	3/4	3/4	⎫	(sites	C)
		3/4	3/4	3/4	3/4	1/4	1/4	⎭	(sites	D)
4 Mn	en position	1/2	1/2	1/2	1/2	0	0	⎫	(sites	B)
4 Al	en position	0	0	0	0	1/2	1/2	⎭	(sites	A)

Quatre hypothèses sont possibles pour expliquer l'écart de composition par rapport à la composition théorique Fe_2VSn.

Hypothèse I : une partie des atomes Sn est substituée par des atomes V ou Fe. Quand la teneur en fer est inférieure à 50 % at., le vanadium se substitue au fer dans les sites C et D. Quand elle dépasse 60 %, le fer se substitue au vanadium dans les sites B.

Hypothèse II: Il y a des lacunes en Sn et un désordre en Fe-V dans les sites B C D qui sont occupés totalement.

Hypothèse III: Il y a des lacunes en Sn dans les sites A et une occupation complète des sites B C D de façon ordonnée : jusqu'à 55% Fe, les sites B ne sont occupés que par des atomes V et les sites C, D par des atomes Fe-V ; à partir de 60 % Fe, il n'y a que des atomes Fe en C D tandis que les sites B sont occupés par des atomes Fe, V.

Hypothèse IV: Il y a des lacunes en Sn et en Fe ou V : jusqu'à 55 % Fe les sites B sont complets, les sites A C D lacunaires, à partir de 60 % Fe les sites C D sont complets et les sites A B lacunaires.

Les intensités calculées pour un alliage de composition $Fe_{2,2}V_{1,2}Sn_{0,6}$ dans ces 4 hypothèses, comparées aux intensités observées (Tableau II-15) permettent de choisir le premier type d'organisation.

...

Tableau II-15 - Intensités calculées dans les quatre hypothèses de substitutions ou de lacunes dans la structure de type Cu_2MnAl.

h k l	hypot. I	hypot. II	hypot. III	hypot.IV	int. observées
111	6, 19	0, 24	0, 48	0, 22	f^+
200	2, 12	0, 14	0, 01	0, 18	f
220	100	100	100	100	très F
311	3, 15	0, 23	0, 32	0, 17	f
222	0, 68	0, 07	0, 02	0, 1	très f
400	16, 8	16, 8	16, 8	16, 8	m
331	1, 42	0, 13	0, 18	0, 11	très f
420	1, 02	0, 12	0, 07	0, 19	très f
422	33, 1	33, 1	33, 1	33, 1	F

Notre conclusion est confirmée par la comparaison des densités mesurées et des densités théoriques calculées dans les trois cas précédents (Tableau II-16).

Tableau II-16 - Comparaison entre les densités mesurées et les densités calculées dans les trois cas envisagés.

Composition	x	densités calculées g/cm^3			densités mesurées g/cm^3
		hypot. I	hypot. II -III	hypot.IV	
$Fe_{1,8}\ V_{1,6}\ Sn_{0,6}$	1, 6	7, 91	6, 98	4, 94	7, 58
$Fe_{2,2}\ V_{1,2}\ Sn_{0,6}$	1, 2	8, 03	7, 08	6, 69	7, 79
$Fe_{2,6}\ V_{0,8}\ Sn_{0,6}$	0, 8	8, 16	7, 20	6, 27	7, 93

...

Les densités mesurées excluent les hypothèses II , III et IV : cependant les valeurs expérimentales laisseraient penser qu'il pourrait y avoir quelques lacunes sur les différents sites.

Il s'agit maintenant , sachant qu'une partie des atomes d'étain est remplacée par des atomes de vanadium ou de fer , de déterminer la nature des atomes qui occupent les sites A , B , C et D de la maille cubique.

Le tableau (II-17) donne les répartitions possibles dans le cas du composé théorique Fe_2VSn . L'expression 4 Sn devrait en fait être libellée 2, 4 Sn + 1, 6 M puisqu'il n'y a que 2, 4 Sn en moyenne par motif.

Tableau II-17

	A	B	C	D
	0 0 0 0 1/2 1/2	1/2 1/2 1/2 1/2 0 0	1/4 1/4 1/4 1/4 3/4 3/4	3/4 3/4 3/4 3/4 1/4 1/4
1	4 Sn	8 Fe + 4 V		
2	4 V	8 Fe + 4 Sn		
3	4 Fe	4 Fe + 4 Sn + 4 V		
4	4 Sn	4 V	8 Fe	
5	4 Sn	4 Fe	4 Fe + 4 V	
6	4 V	4 Fe	4 Fe + 4 Sn	

...

Les intensités calculées dans les six cas possibles pour x = 1, 2 permettent de ne retenir que trois hypothèses : les hypothèses 1 - 4 - 5 (Tableau II - 18).

Tableau II-18 : Intensités calculées pour x = 1, 2

hkl	1	2	3	4	5	6	Intensités observées
111	5, 35	1, 02	0, 42	6,19	4, 9	0, 075	f^+
200	2, 91	0, 52	0, 23	2,12	3,31	3, 31	f
220	100	100	100	100	100	100	très F
311	2, 90	0, 45	0, 26	3, 15	2, 75	0, 014	f
222	0, 85	0, 14	0, 07	0, 68	0, 94	0, 94	très f
400	16, 8	16, 8	16, 8	16, 8	16, 8	16, 8	m
331	1, 31	0, 20	0, 12	1, 42	1, 25	0, 006	très f
420	1, 20	0, 18	0, 11	1, 02	1, 29	1, 29	très f
422	33, 1	33, 1	33, 1	33, 1	33, 1	33, 1	F

Les valeurs trop proches des facteurs de diffusion du vanadium et du fer permettent difficilement de choisir l'une des organisation en se basant uniquement sur les intensités.

Nous avons mesuré l'intensité des raies 111 , 200 et 311 sur un alliage $Fe_{3,32-x}V_xSn_{0,68}$ où x = 1, 12 (tableau II-19) . L'appareil utilisé était un diffractomètre Philips sans monochromateur. La proportion un peu plus importante d'étain (17 % at.) intensifie légèrement les raies , mais les raies intéressantes sont cependant très faibles.

...

Tableau II - 19

hkl	$I_{mesurées}$	hypothèse 1	hypothèse 4	hypothèse 5
111	6831 coups $\pm$ 6 %	7, 09	9, 05	6, 56
200	3387 coups $\pm$ 18 %	3, 77	2, 87	4, 23
311	3868 coups $\pm$ 10 %	3, 67	3, 96	3,50

Le rapport des intensités des raies prises deux à deux montre que l'organisation n°1 donne des valeurs se rapprochant peut-être un peu plus des valeurs expérimentales que les deux autres, mais l'erreur de mesure est trop grande pour conclure de façon définitive.

Les propriétés magnétiques et leur évolution peuvent apporter des éclaircissements sur l'organisation cristallographique de la maille. Comparons l'évolution de l'environnement d'un atome de fer avec la composition de l'alliage pour chacune des trois hypothèses retenues dans le but de rendre compte de l'évolution régulière des propriétés magnétiques avec la teneur en fer (Tableau II-20). Nous ne retiendrons que les voisins du fer à courte distance. La plus courte distance entre atome évolue très peu avec la composition 2, 58 Å à 45 % at. Fe et 2, 57 Å à 68 % at.

...

Tableau II - 20 - Environnement d'un atome de fer en fonction de la composition pour chacune des trois hypothèses retenues

composition	x	voisins d'un fer à courte distance cas n°1	voisins d'un fer à courte distance cas n°4	voisins d'un fer à courte distance cas n°5
$Fe_{1,8} V_{1,6} Sn_{0,6}$	1,6	3,2 Fe 3,2 V 1,6 Sn	0 Fe 5,6 V 2,4 Sn	3,6 Fe 3,2 V 1,2 Sn
$Fe_{2} V_{1,4} Sn_{0,6}$	1,4	3,55 Fe 2,84 V 1,6 Sn	0 Fe 5,6 V 2,4 Sn	4 Fe 2,8 V 1,2 Sn
$Fe_{2,2} V_{1,2} Sn_{0,6}$	1,2	4,08 Fe 2,31 V 1,6 Sn	0,8 Fe 4,8 V 2,4 Sn	4,4 Fe 2,4 V 1,2 Sn
$Fe_{2,4} V_{1} Sn_{0,6}$	1	4,62 Fe 1,77 V 1,6 Sn	1,6 Fe 4 V 2,4 Sn	4,8 Fe 2 V 1,2 Sn
$Fe_{2,6} V_{0,8} Sn_{0,6}$	0,8	4,98 Fe 1,42 V 1,6 Sn	2,4 Fe 3,2 V 2,4 Sn	5,2 Fe 1,6 V 1,2 Sn

...

Les observations suivantes peuvent être faites :

- le nombre d'interactions Fe-Fe et Fe-V est constant et indépendant de la composition dans chaque cas envisagé.

- les interactions Fe-Fe à courte distance sont certainement seules responsables des propriétés magnétiques des composés. En effet, plus le taux de fer augmente, plus le moment magnétique augmente et plus le nombre d'interactions Fe-Fe augmente. De plus, nous avons vu que si pour une même concentration en fer, la concentration en étain varie de 2 % at. le point de Curie reste le même. Le nombre d'interactions Fe-Fe reste le même également.

Seule l'hypothèse n° 5 qui décrit une structure Cu_2MnAl modifiée avec 2, 4 Sn + 1, 6 (Fe, V) dans les sites A, 4 (Fe, V) dans les sites B et 8 (Fe, V) dans les sites C et D, donne une évolution linéaire en fonction de x du nombre de voisins Fe à courte distance, fait compatible avec l'évolution linéaire du moment et du point de Curie.

3. Conclusions

L'évolution des propriétés magnétiques conduit à penser que les composés $Fe_{3,4-x}V_xSn_{0,6}$ adoptent une structure de type Cu_2MnAl partiellement désordonnée, l'organisation la plus probable étant la suivante : 2, 4 Sn + 1, 6 (Fe, V) dans les sites A, 4 (Fe, V) dans les sites B et 8 (Fe, V) dans les sites C et D.

La comparaison entre les intensités observées et calculées ne permet pas de conclure de façon définitive, car les facteurs de diffusion du fer et du vanadium sont trop proches. Une étude des composés par diffraction de neutrons serait nécessaire.

Il est extrêmement curieux et intéressant de constater que l'extrapolation à la teneur 75 % at. Fe (x = 0, 4) des courbes de variation du point de Curie, du moment à saturation, du paramètre cristallin donne les valeurs suivantes :

...

$$\theta_c = 790°C \quad \mu_F = 2,2\mu_B \quad a = 5,92 = 2,96 \times 2 \text{ Å}$$

Les valeurs 790°C , $2,2\mu_B$ et $2,96$ Å sont assez voisines de celles qui caractérisent le fer α à l'état cubique centré (768 - 2, 2 - 2, 86) . Ces faits demanderaient une explication.

Dans le domaine paramagnétique , l'extrapolation à x = 0, 4 des courbes de moment et de point de Curie paramagnétique donne les valeurs $\theta_p = 880°C$ et $\mu_p = 4,18$

CHAPITRE III

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES DU DIAGRAMME Ta-Sn

Dans le diagramme d'équilibre Ta-Sn , seul le composé Ta_3Sn a été mis en évidence (4). Nous en avons préparé un autre de formule Ta_2Sn_3.

I - Etude de la solution solide (Ta-Sn)

Le tantale a une structure cubique centré et un paramètre de 3, 314 Å $\pm$ 0, 002.

Nous avons étudié la diffusion de l'étain dans le tantale à la température de 1100° . Après un temps de recuit de 3 jours , même pour une teneur en étain de 0, 25% at. , la phase Ta_3Sn apparaît aux côtés de la phase c.c. Un alliage à 10 % at. Sn préparé dans les mêmes conditions donne le paramètre de la solution solide qui ne diffère pas sensiblement de celui du tantale pur. Il semble que l'étain ne se substitue pas au tantale tout au moins jusqu'à 1100°.

II - Etude de la phase Ta_3Sn

La préparation à partir des éléments pris dans les proportions correspondant à la composition stoechiométrique ou s'en écartant par excès de tantale s'est avérée difficile . En effet , quelque soit le temps et la température des recuits , les alliages montrent aux côtés de la phase Ta_3Sn une petite quantité de tantale et d'étain qui n'a pas

...

CHAPITRE III

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES DU DIAGRAMME Ta-Sn

Dans le diagramme d'équilibre Ta-Sn , seul le composé Ta_3Sn a été mis en évidence (4). Nous en avons préparé un autre de formule Ta_2Sn_3.

I - Etude de la solution solide (Ta-Sn)

Le tantale a une structure cubique centré et un paramètre de 3, 314 Å $\pm$ 0, 002.

Nous avons étudié la diffusion de l'étain dans le tantale à la température de 1100° . Après un temps de recuit de 3 jours , même pour une teneur en étain de 0, 25% at. , la phase Ta_3Sn apparaît aux côtés de la phase c.c. Un alliage à 10 % at. Sn préparé dans les mêmes conditions donne le paramètre de la solution solide qui ne diffère pas sensiblement de celui du tantale pur. Il semble que l'étain ne se substitue pas au tantale tout au moins jusqu'à 1100°.

II - Etude de la phase Ta_3Sn

La préparation à partir des éléments pris dans les proportions correspondant à la composition stoechiométrique ou s'en écartant par excès de tantale s'est avérée difficile . En effet , quelque soit le temps et la température des recuits , les alliages montrent aux côtés de la phase Ta_3Sn une petite quantité de tantale et d'étain qui n'a pas

...

réagi. Nous ne pouvons fixer le domaine d'existence de cette phase par analyse aux rayons X . Une mesure d'A. T. D. montre qu'une fois formée , elle est stable de l'ambiante jusqu'à au moins 1100°. Sa structure est connue . Elle est cubique de type A_{15} (4) . Les mesures de paramètre effectuées sur différents alliages préparés à 1100° ne montrent pas de variation sensible . La valeur obtenue est $a = 5,278_5$ Å $\pm$ 0, 001 . Le tableau (III-1) montre l'accord obtenu entre les intensités observées et calculées dans l'hypothèse d'une composition stoechiométrique (R = 0, 074 avec B = 0 et k = 0, 00018) .

Tableau III-1 - Diagramme X de la phase Ta_3Sn (rayonnement K_{α_1} du cuivre)

h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$	$I_{calculée}$
110	3, 7343	3, 7330	-	3, 13
200	2, 6390	2, 6392	23, 04	25, 77
210	2, 3606	2, 3606	100	100
211	2, 1562	2, 1549	59, 76	56, 95
220	-	1, 8862	-	0, 46
310	-	1, 6692	-	0, 64
222	1, 5239	1, 5238	9, 71	10, 85
320	1, 4642	1, 4640	22, 16	21, 92
321	1, 4106	1, 4107	34, 31	29, 00
400	1, 3196	1, 3196	14, 89	13, 49
330	-	1, 2442	-	0, 13
411	-	1, 2442	-	0, 25
420	1 , 1815	1, 1803	9, 14	8, 14
421	1, 1558	1, 1552	24, 77	20, 36
332	1, 1250	1, 1254	7, 99	7, 09
422	-	1, 0775	-	0, 15

...

III - Etude de la phase Ta_2Sn_3

Cette phase n'a pas été signalée jusqu'ici probablement parce qu'elle n'existe qu'à basse température. Des alliages dont la teneur en étain est comprise entre 50 et 80 % d'étain, préparés aux environs de 480° montrent aux rayons X l'apparition de raies nouvelles aux côtés des raies de tantale et d'étain. Ces raies sont caractéristiques d'une phase nouvelle et leur intensité est maximum pour les alliages qui comportent de 60 à 65 % at. Sn.

Cette phase que nous appellerons Ta_2Sn_3 n'a pu être isolée. Le tantale est très peu réactif vis-à-vis de l'étain fondu. La vitesse de diffusion des deux éléments est très faible et la réaction incomplète. Cependant elle peut être améliorée en prolongeant la durée du traitement thermique sur deux mois et en homogénéisant les alliages entre deux recuits. On obtient finalement une forte proportion de Ta_2Sn_3 mêlée à du tantale et à de l'étain. Un lavage à l'acide chlorhydrique élimine tout l'excès d'étain et laisse une poudre très fine car les grains de Ta_2Sn_3 et Ta se trouvaient dispersés dans la matrice d'étain. Ta_2Sn_3 est stable jusqu'à l'ambiante et le début du pic de décomposition déterminé par ATD se situe vers 595°. A cette température, il se décompose en Ta_3Sn et Sn.

Sa structure est identique à celle de la phase V_2Sn_3. Elle est orthorhombique et appartient au groupe spatial D_{2h}^{24} F ddd dont le composé type est $CuMg_2$. Les paramètres ne semblent pas évoluer d'un échantillon à l'autre :

$$a = 9,80_1 \text{ Å} \pm 0,005$$

$$b = 5,62_8 \text{ Å} \pm 0,005$$

$$c = 19,17_7 \text{ Å} \pm 0,001$$

L'étude des intensités de raies est faite avec le rayonnement $K\alpha$ du cobalt.

...

Tableau III-2 - Diagramme X de Ta_2Sn_3

(rayonnement $K\alpha_1$ du cobalt)

h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$	$I_{calculée}$
004	4, 7908	4, 7943	16, 72	18, 12
111	4, 7276	4, 7298	14, 80	17, 28
113	3, 8778	3, 8792	8, 74	10, 32
115	3, 0153	3, 0156	2, 55	2, 52
311	2, 7952	2, 7953	8, 92	9, 85
022	2, 7003	2, 7001	23, 64	24, 74
206	2, 6757	2, 6771	20, 40	20, 88
313	2, 5836	2, 5843	38, 95	43, 54
400	2, 4496	2, 4502	43, 64	46, 70
220	2, 4402	2, 4403		
008	2, 3971	2, 3971	68, 05	63, 04
117	2, 3888	2, 3889		
315	2, 2746	2, 2748	8, 13	8, 15
404	2, 1828	2, 1818	100	100
224	2, 1747	2, 1748		
317	1, 9672	1, 9668	14, 25	13, 77
119	1, 9517	1, 9528		
511	1, 8428	1, 8426	2, 88	2, 78
131	1, 8342	1, 8341		
2010	-	1, 7858		
513	-	1, 7781	3, 41	2, 56
133	-	1, 7705		
1111	-	1, 6418	4, 55	5, 05

...

Tableau III-2 - Diagramme X de Ta_2Sn_3 (suite)

h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$	$I_{calculée}$
331	1,6208	1,6210		
602	1,6103	1,6103	> 14,73	> 14,96
426	1,5998	1,5598		
0012	-	1,5981		
0210	-	1,5847	> 13,55	> 12,09
333	1,5763	1,5766		
517	1,5337	1,5338	> 25,92	> 24,77
137	1,5283	1,5289		
335	-	1,4977	3,39	2,17
3111	1,4834	1,4837	15,92	15,02
620	1,4124	1,4127		
1113	-	1,4121		
040	1,4069	1,4070	> 39,56	> 36,53
337	-	1,3988		
519	-	1,3974		
139	-	1,3937		
242	-	1,3391		
4012	-	1,3385		
2212	-	1,3369	> 3,91	> 4,11
4210	-	1,3307		
713	-	1,3290		
3113	1,3071	1,3077	9,73	9,07
440	1,2201	1,2201		
717	1,2171	1,2172		
628	1,2171	1,2171	> 27,84	> 27,81
537	1,2149	1,2148		
048	-	1,2134		
3311	1,1898	1,1894		
804	1,1869	1,1870	> 27,93	> 25,94
444	1,1825	1,1825		

Tableau III-3

Distances interatomiques dans le composé Ta_2Sn_3

Atome	Voisins	Distances interatomiques en Å
Ta	2 Ta	2,827
	2 Sn_{II}	2,948
	2 Sn_{II}	2,914
	2 Sn_I	2,935
	2 Sn_I	2,952
Sn_I	2 Ta	2,952
	2 Ta	2,935
	I Sn_I	3,107
	2 Sn_I	3,291
	2 Sn_{II}	3,623
	4 Sn_{II}	3,611
	2 Sn_{II}	3,605
Sn_{II}	2 Ta	2,948
	2 Ta	2,914
	2 Sn_{II}	3,241
	1 Sn_{II}	3,293
	2 Sn_I	3,623
	2 Sn_I	3,605
	4 Sn_I	3,611

...

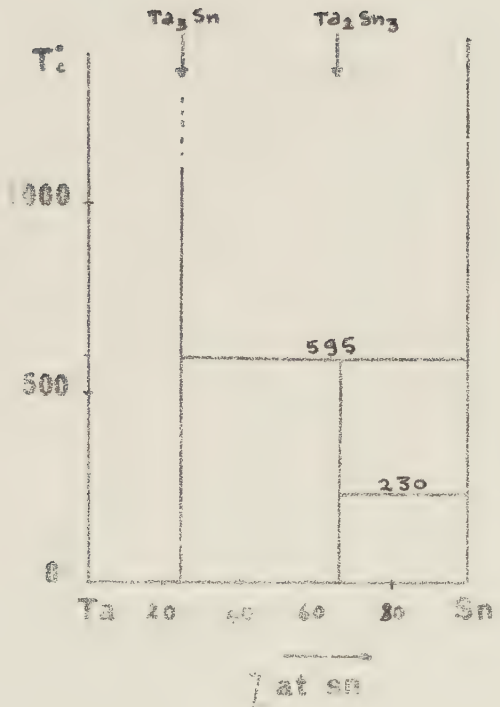


FIG. III-1. — DIAGRAMME Ta-Sn

Nous avons constaté que sur l'échantillon utilisé pour les mesures d'intensité de raies , le meilleur accord avec les intensités observées est obtenu lorsque les intensités sont calculées dans l'hypothèse d'un alliage de composition stoechiométrique $TaSn_2$. Nous pouvons supposer que cette phase présente un domaine d'existence limité du côté de l'étain à 66, 7 % at. Sn. Par analogie avec V_2Sn_3 et Nb_2Sn_3, nous avons attribué à ce composé la formule Ta_2Sn_3. Le tableau (III-2) analyse le diagrammme X du composé Ta_2Sn_3. Les intensités calculées correspondent à la composition stoechiométrique. Seules sont indiquées les raies dont l'intensité a pu être mesurée. D'autres existent issues de plans dont les indices correspondent aux conditions de diffraction des composés de type $CuMg_2$. Les paramètres de position des atomes Ta , Sn_I et Sn_{II} qui donnent à R une valeur minimum sont respectivement les suivants :

$$z_1 = 0,1275 \pm 0,001$$

$$z_2 = 0,419 \pm 0,001$$

$$x = 0,168 \pm 0,001$$

$R = 0,059$ $\quad B = 0$ $\quad$ et $\quad k = 0,000045$

Le tableau (III-3) donne les distances entre atomes voisins calculés avec les paramètres de position qui viennent d'être déterminés.

IV - Diagramme Ta-Sn

La figure (III-1) donne le diagramme d'équilibre du système Ta-Sn établi à partir de résultats d'A, T.D. et de diffraction X.

V - Etude de la solution solide (Ta_3Sn - V_3Sn)

Une série d'échantillons de composition $(Ta_{1-x}V_x)_3Sn$ a été recuite à 850° pendant 15 jours. Les rayons X révèlent que tous les alliages sont hétérogènes. Certains comportent bien une phase de structure

...

A_{15} dont le paramètre variable selon x montre qu'une substitution du vanadium au tantale est possible. Mais l'intensité des raies des phases de structure A_{15} est faible et d'autres phases que nous n'avons pas identifiées se forment simultanément en quantité importante.

CHAPITRE IV

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES Nb-Sn ET DES ALLIAGES TERNAIRES (V-Nb-Ta) Sn

L'étude du diagramme d'équilibre Nb-Sn fait apparaître trois composés définis. La préparation de ces composés par diffusion est facilitée par la grande finesse des deux poudres mises en oeuvre.

I - Etude de la solution solide d'étain dans le niobium

Le niobium a une structure cubique centré et un paramètre

$$a = 3,307 \text{ Å} \pm 0,002$$

L'analyse aux rayons X d'échantillons comportant de 1 à 10 % at. Sn et recuits 4 jours à 1100°C révèle l'apparition de la phase voisine Nb_3Sn aux côtés d'une phase cubique centré même pour une concentration en étain de 1 % . Une homogénéisation des composés suivie d'un nouveau recuit à la même température ne modifie pas ce résultat. Cependant la valeur du paramètre de la phase cubique centré déterminée sur un alliage à 10 % at. Sn est un peu différente de celle du métal pur

$$a = 3,313 \text{ Å} \pm 0,002$$

Une légère solubilité de l'étain dans le vanadium semble intervenir , mais nous ne pouvons en fixer le taux maximum.

II - Etude de la phase Nb_3Sn

Cette phase est bien connue et très étudiée en raison de ses propriétés supraconductrices.

...

Un recuit des éléments à 980° suivi d'une homogénéisation et d'un nouveau recuit permet d'obtenir une phase pure. La durée du traitement thermique est de 15 jours . A 980°C , le domaine d'existence de cette phase déterminée par diffraction X s'étend de 20 à 25 % at. Sn. A 19 % at. Sn , les raies de la solution solide cubique centrée apparaissent , à 26 % at. Sn les raies de l'étain sont présentes. Les courbes obtenues par analyse thermique du composé Nb_3Sn ne montrent aucune anomalie jusqu'à 1100°C : Nb_3Sn est stable de l'ambiante jusqu'à au moins 1100°C.

La structure de Nb_3Sn est bien connue. Elle est cubique , de type A_{15}. Le paramètre mesuré sur des échantillons purs ou préparés avec un excès de niobium ne montre aucune évolution

$$a = 5,291 \text{ Å} \pm 0,001$$

Le tableau (IV-1) résume les données cristallographiques obtenues sur un alliage comportant 25 % at. Sn et préparé à 980°C . L'accord est bon : $R = 0,035$ pour $B = 2,3$ et $k = 0,00043$. Les distances interatomiques sont calculées dans le tableau (IV-2).

II - Etude de la phase Nb_6Sn_5

Cette phase a été obtenue par diffusion des éléments dans la proportion de 5 Sn pour 6 Nb à 880° pendant un mois. La diffusion entre le niobium en poudre et l'étain fondu est assez lente.
Après un recuit de 15 jours, la phase est encore noyée dans une masse d'étain fondu. Au bout d'un mois, l'alliage est homogène et pulvérulent.

Cette phase présente une zone d'existence très étroite entre 44 et 45 % at. Sn dans tout son domaine de stabilité thermique. A 46 % , les rayons X révèlent la présence d'étain, à 43 % celle la phase A_{15} . Nous attribuerons au composé la formule Nb_6Sn_5 . Des essais de refroidissement depuis 880° à la vitesse de 5°/heure , montrent que cette phase , une fois formée , demeure stable jusqu'à

...

Tableau IV-1 - Diagramme X de la phase Nb_3Sn

(rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre)

hkl	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$	$I_{calculée}$
110	3,7425	3,7413	2,66	2,88
200	2,6450	2,6455	41,17	45,18
210	2,3670	2,3662	100	100
211	2,1598	2,1600	93,51	92,45
220	-	1,8707	-	0,40
310	-	1,6731	-	0,50
222	1,5275	1,5274	3,82	4,52
320	1,4673	1,4674	14,89	15,16
321	1,4142	1,4141	35,25	33,13
400	1,3230	1,3227	10,46	10,68
411	-	1,2471	-	0,15
330	-		-	0,07
420	1,1827	1,1831	6,63	7,19
421	1,1541	1,1546	11,16	9,87
332	1,1281	1,1280	6,16	5,84
422	-	1,0800	-	0,08

Tableau IV-2 - Distances interatomiques dans le composé Nb_3Sn

atome	voisins	distance interatomique
Sn	12 Nb	$\sqrt{5}\ a/4 = 2,957$
Nb	2 Nb	$a/2 = 2,645$
	4 Sn	$\sqrt{5}\ a/4 = 2,957$
	8 Nb	$\sqrt{6}\ a/4 = 3,240$

l'ambiante . Une analyse thermique différentielle du composé permet de situer vers 940°C ± 10° sa température de décomposition en Nb_3Sn et Sn. Cette température est confirmée par le fait qu'un alliage Nb_6Sn_5 préparé à 880° et maintenu une semaine à 920°C ne montre aucune décomposition.

Nous avons cherché quels équilibres s'établissent de part et d'autre de Nb_6Sn_5 en fonction de la température. Cette étude nous a fourni des renseignements sur la température de formation de divers composés. Deux séries d'échantillons comportant 35, 55 et 70 % at. Sn ont été portées directement l'une à 800° , l'autre à 840°C . Les alliages trempés à 800°C sont polyphasés , l'équilibre n'est jamais atteint. La phase Nb_6Sn_5 se forme trop lentement à cette température , Nb_3Sn ne se forme pas. A 840° C , les équilibres suivants s'établissent dans chacun des trois alliages :

35 % Sn	55 % Sn	70 % Sn
$Nb_3Sn + Nb_6Sn_5$	$Nb_6Sn_5 + Nb_2Sn_3$	$Nb_2Sn_3 + Sn$

Nous pouvons conclure que Nb_3Sn commence à se former vers 840° .

Les alliages préparés dans ces conditions et refroidis à la vitesse de 5°/heure jusqu'à l'ambiante montrent ces mêmes équilibres. Toutes les phases présentes sont stables jusqu'à l'ambiante.

Le composé Nb_6Sn_5 cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres ont été déterminés à partir d'un enregistrement des raies de diffraction X sur diffractomètre Philips. Seules ont été utilisées des raies provenant d'un seul plan diffractant et dont l'indexation est sans ambiguïté

$$a = 5,654\ \text{Å} \pm 0,005$$
$$b = 9,210\ \text{Å} \pm 0,01$$
$$c = 16,814\ \text{Å} \pm 0,01$$

Ces valeurs sont en accord avec celles proposées en particulier par

...

Van Vucht (45) . Ces paramètres permettent l'indexation de toutes les raies dudiagramme. Les indices des plans diffractants sont tels que $h + k + l = 2n$. Ogren (41) rattache cette structure au groupe d'espace (D_{2h}^{25}) Immm.

IV - Etude de la phase Nb_2Sn_3

Cette phase a été obtenue par recuit à 780° pendant 15 jours d'échantillons comportant de 55 à 70 % Sn. Elle est pure de 61 à 65 % at. Sn. A 60% elle est en équilibre avec Nb_6Sn_5 , à 66 % avec Sn. Après un refroidissement à 5°/heure jusqu'à l'ambiante , la phase reste stable.

La température de décomposition , déterminée par A T D se situe vers 860° $\pm$ 15°C . Nb_2Sn_3 se transforme en Nb_6Sn_5 et Sn. Le diagramme X d'un échantillon de Nb_2Sn_3 ayant subi un recuit prolongé à 840° montre des raies très élargies. A cette température , la phase est proche de son point de décomposition.

Nb_2Sn_3 cristallise dans le système orthorhombique et appartient au groupe spatial F ddd (D_{2h}^{24}) (25) dont le composé type est $CuMg_2$. Nous en avons mesuré les paramètres :

$$a = 9,85_7 \text{ Å} \pm 0,005$$
$$b = 5,64_7 \text{ Å} \pm 0,005 \qquad \frac{a}{b} = 1,745$$
$$c = 19,12_8 \text{ Å} \pm 0,01$$

qui sont en accord avec ceux obtenus par ailleurs (25 - 21 - 45) . Le rapport $\frac{a}{b}$ est encore voisin de $\sqrt{3}$ comme pour les composés de même structure que nous avons étudiés V_2Sn_3 et Ta_2Sn_3 . Cette structure est pseudo-hexagonale. Les paramètres de position atomique ayant déjà été déterminés (25) , nous ne les avons pas vérifiés. Le tableau (IV-3) résume les données cristallographiques relatives à la phase Nb_2Sn_3 . La densité mesurée sur un alliage à 61 % Sn est de 8,05 g/cm^3 en moyenne . La densité théorique d'un alliage qui aurait pour formule

...

Tableau IV-3 - Diagramme X de Nb_2Sn_3 (rayonnement K_α du cuivre)

h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$
004	4, 7867	4, 7820	f
111	4, 7488	4, 7466	f
202	-	4, 3810	-
113	3, 8840	3, 8852	très f
115	3, 0153	3, 0154	m
311	2, 8087	2, 8091	F
022	2, 7072	2, 7080	F
206	2, 6762	2, 6768	F
313	2, 5940	2, 5942	F
400	2, 4641	2, 4642	m
220	2, 4501	2, 4499	m+
008	2, 3901	2, 3910	F
117	2, 3856	2, 3865	
315	2, 2805	2, 2803	m -
404	2, 1912	2, 1905	F
224	2, 1804	2, 1804	très F
026	2, 1128	2, 1137	très f
317	1, 9700	1, 9691	f
119	1, 9496	1, 9498	m -
511	-	1, 8525	-
131	-	1, 8403	-
422	-	1, 8226	-
513	-	1, 7867	-
2010	-	1, 7832	-
133	-	1, 7758	-
408	-	1, 7160	-

...

Tableau IV-3 - Diagramme X de Nb_2Sn_3 (rayonnement K α du cuivre) (suite)

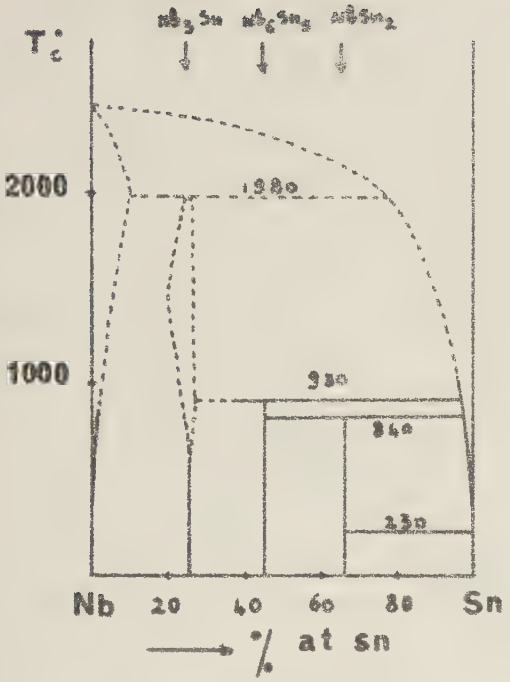
h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$
228	-	1,7111	-
319	-	1,7016	-
515	1,6740	1,6737	m-
135	1,6642	1,6647	m-
1111	1,6383	1,6388	m-
331	1,6270	1,6274	m
602	1,6190	1,6191	m
426	1,6039	1,6044	m+
0012	1,5932	1,5940	f
0210	1,5827	1,5836	m+
333		1,5822	
517	1,5381	1,5383	m+
137	1,5305	1,5313	m+
335	1,5016	1,5021	f
3111	1,4828	1,4830	m+
606	-	1,4603	-
620	1,4200	1,4200	m+
040	1,4117	1,4118	m
1113	1,4100	1,4092	m
337	1,4000	1,4019	f
519		1,4002	
139	1,3947	1,3949	f
711	-	1,3628	-
624	-	1,3612	-
531	-	1,3580	-
044	-	1,3540	-

...

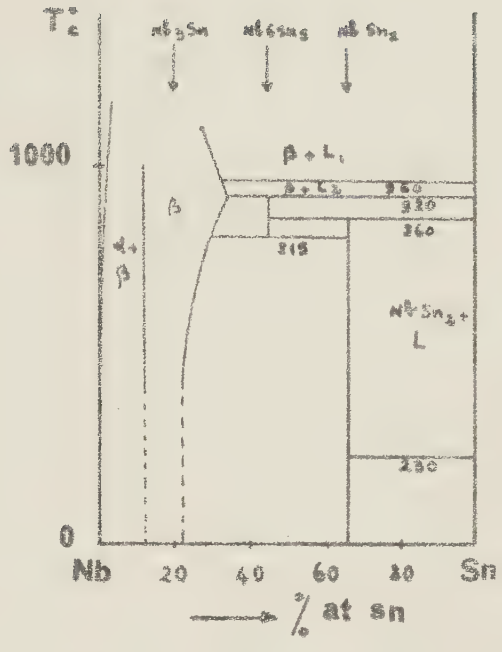
Tableau IV-3 - Diagramme X de Nb_2Sn_3 (rayonnement K_α du cuivre) (suite)

h k l	$d_{observée}$	$d_{calculée}$	$I_{observée}$
4012	-	1,3384	-
2212	-	1,3361	-
713	-	1,3360	-
4210	-	1,3322	-
533	-	1,3314	-
2014	-	1,3166	-
3113	1,3066	1,3064	m
715	1,2867	1,2867	très f
535	1,2828	1,2826	très f
5111	1,2700	1,2706	très f
1311	1,2661	1,2667	très f
246	1,2489	1,2487	m-
6010	1,2467	1,2463	très f
1115	1,2330	1,2341	très f
800		1,2321	
0214	1,2299	1,2299	f
440	1,2251	1,2250	très f
717	1,2219	1,2221	f
628	1,2210	1,2209	f
537	1,2188	1,2185	f
048	1,2161	1,2157	très f
0016	-	1,1955	-
804	1,1936	1,1932	f
3311	1,1907	1,1905	m-
444	1,1868	1,1867	m-

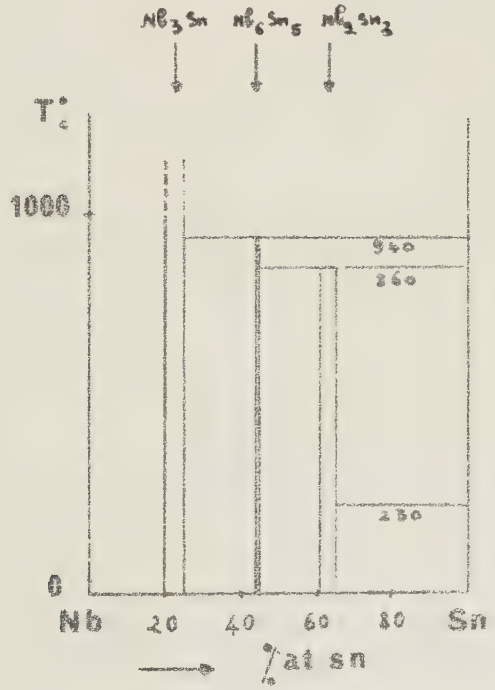
...



selon v.vucht [45]



selon svechnikov [48]



selon nous-memes

FIG IV-1.—DIAGRAMME Nb Sn

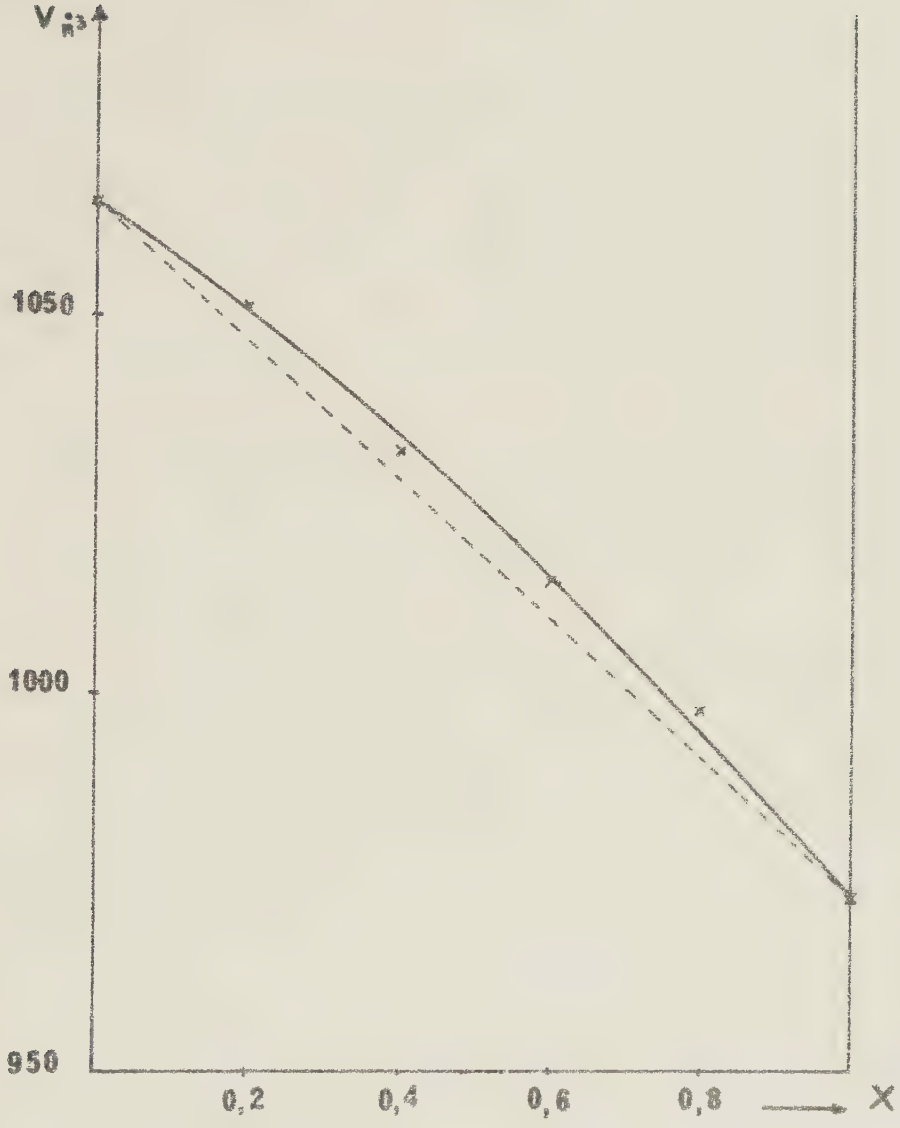


FIG. IV-2 . —— Variation du volume en fonction de x des composés de formule $(Nb_{1-x} V_x)_2 Sn_3$

$NbSn_2$ serait de 8, 24 g/cm^3. Dans l'hypothèse d'un écart à la composition stoechiométrique par lacunes en atomes Sn , la densité calculée est de 6, 98 ; dans l'hypothèse d'une substitution d'atomes Sn par des atomes Nb , elle est de 8, 13 . Nous concluons que l'écart à la composition stoechiométrique se fait par un mécanisme de substitution.

V - Etablissement du diagramme Nb-Sn

Les données obtenues à partir des diagrammes X et des analyses thermiques différentielles nous permettent de proposer un diagramme d'équilibre Nb-Sn. Nos résultats comparés à ceux de divers auteurs (8-18-20-22-30-32-45-48) s'accordent sensiblement à ceux de Van Vucht (45) (fig. IV-1).

VI - Etude des substitutions du niobium par le vanadium ou le tantale dans les différentes phases du diagramme

- Dans Nb_2Sn_3

La substitution de V à Nb est totale dans Nb_2Sn_3 . Les alliages de composition $(Nb_{1-x}V_x)_2Sn_3$ sont préparés à 700° C . Le volume de la maille diminue quand x augmente et sa variation présente une légère courbure (fig. IV-2) . Le tableau (IV-4) donne les paramètres de 4 alliages intermédiaires.

Tableau IV-4

x	a Å	b Å	c Å
0, 2	9, 800	5, 626	19, 07
0, 4	9, 720	5, 592	18, 98
0, 6	9, 648	5, 565	18, 91
0, 8	9, 587	5, 534	18, 81

...

Le diagramme X d'un alliage $(Nb_{1-x}Ta_x)_2Sn_3$ où x = 0,4 préparé à 700° montre les raies de Nb_2Sn_3 non substitué, les raies d'une phase de structure A_{15} et celles de l'étain. Il n'y a pas de substitution de Ta à Nb dans Nb_2Sn_3.

- Dans Nb_6Sn_5

Dans Nb_6Sn_5, il est possible de substituer jusqu'à 2,7 atomes Nb par des atomes V à 880°. L'évolution des paramètres n'a pas été déterminée car les alliages sont très mal cristallisés.

Le tantale ne se substitue pas au niobium dans cette structure.

- Dans Nb_3Sn

Les essais de substitution de Nb par V dans des échantillons à 21-23 et 25 % at. Sn recuits à 1000° conduisent à des alliages poly-phasés dans lesquels nous avons pu reconnaître les raies de la phase A_{15} substituée. En revanche, la substitution de Nb par Ta est totale, mais les alliages présentent un léger excès de Ta et Sn tout comme les alliages de Ta_3Sn.

...

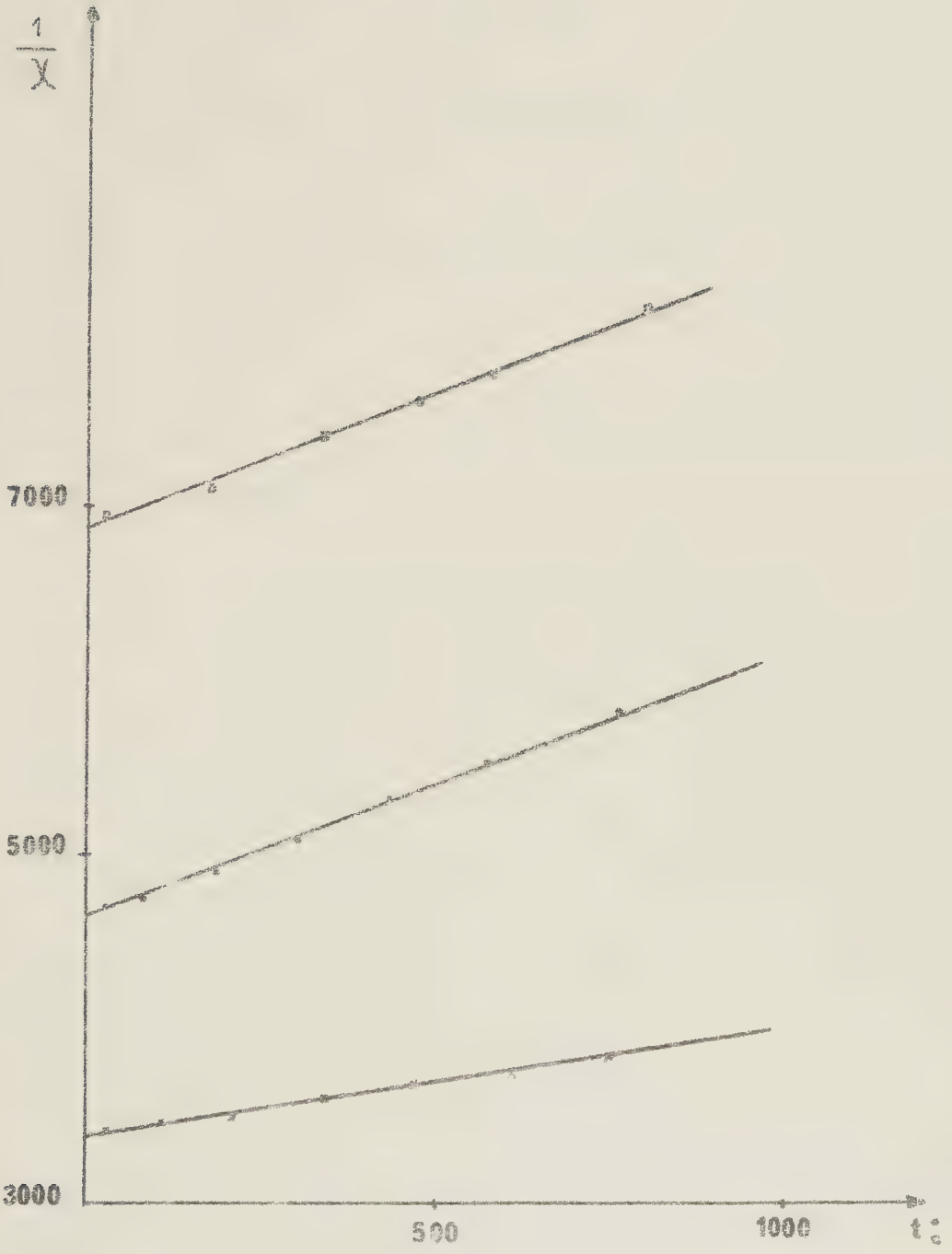


FIG. V-1. — $\frac{1}{X} = f(t°_c)$ où X est rapporté à un atome métallique pour

× V

• Nb

□ Ta

CHAPITRE V

ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES

DES DIVERSES PHASES

Dans ce chapitre sont relatées les études sur les propriétés magnétiques et électriques des diverses phases étudiées précédemment au point de vue structural.

A - Etude des propriétés magnétiques

Seuls les trois éléments du groupe Va et le composé V_3Sn de structure A_{15} ont déjà fait l'objet de mesures magnétiques. Les valeurs de χ à 20°C publiées pour V , Nb , Ta , sont souvent différentes car les résultats sont perturbés par la présence d'impuretés métalliques (Fe en particulier) ou non métalliques (O , H , C ...)

Nous avons repris l'étude des éléments de base V , Nb , Ta et nous avons comparé les propriétés magnétiques des composés homologues des trois diagrammes.

I - Susceptibilité des éléments du groupe Va

Tous présentent un paramagnétisme dont l'intensité décroît très légèrement quand la température augmente . Le tableau (V-1) et la figure (V-1) donnent les résultats expérimentaux.

...

Tableau V - 1 - $\chi = f(T)$ pour les éléments du groupe Va

V		Nb		Ta	
$t°C$	$\chi (10^{-6}$ uem/at)	$t°C$	$\chi (10^{-6}$ uem/at)	$t°C$	$\chi (10^{-6}$ uem/at)
30	293	22	213	24	144
105	289	81	210	170	140,9
207	285,5	185	203,8	335	134,7
339	278	303	197	467	131,7
472	270,6	429	187,6	676	128,6
613	269	566	181	800	122,5
753	259,5	757	174,4		

Il y a un bon accord entre ces mesures à 20°C et les chiffres donnés dans la bibliographie pour les deux éléments lourds du groupe Va . En ce qui concerne le vanadium , les valeurs données par les auteurs sont assez différentes et dépendent de l'origine du métal. Nos résultats sont en accord avec ceux de Childs , Kolhaas , Kojima (9-40-10).

La susceptibilité du vanadium qui contient , rappelons-le , 800 ppm de fer , varie peu avec avec la température et les courbes $\chi = f(t)$ sont réversibles après plusieurs cycles thermiques. La détermination de la force qui s'exerce à l'ambiante sur un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique autre que le dégazage pour différentes valeurs de champ , révèle la présence de fer libre dans une proportion de 50 ppm.

Sur un échantillon recuit 1 jour à 1100°C , la courbe $F = f(H)$ montre une évolution linéaire qui permet de conclure à la formation d'une solution solide (V-Fe) où le fer ne perturbe plus que très légèrement et proportionnellement à sa masse les mesures magnétiques.

...

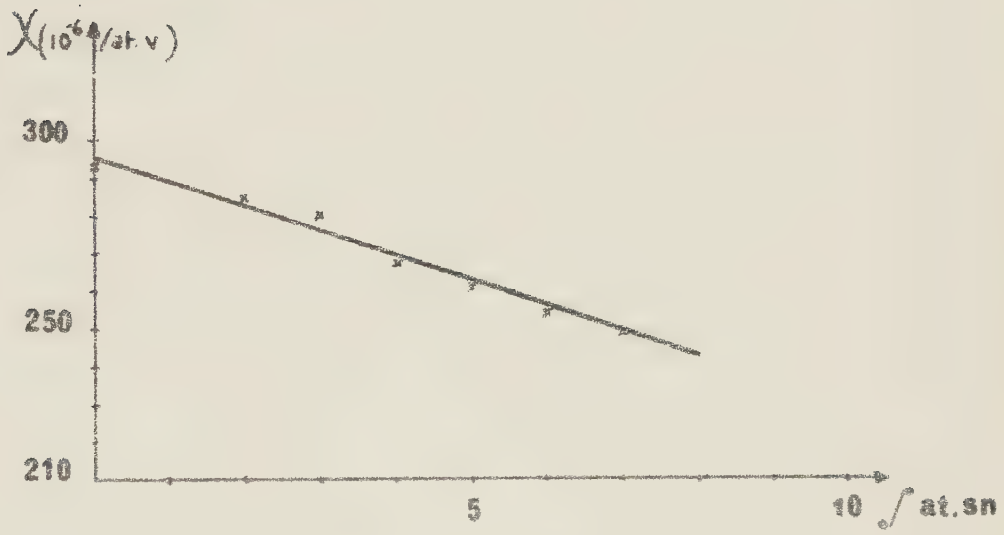


FIG. V-2.— Variation de la susceptibilité du vanadium dans la solution solide (V.Sn)

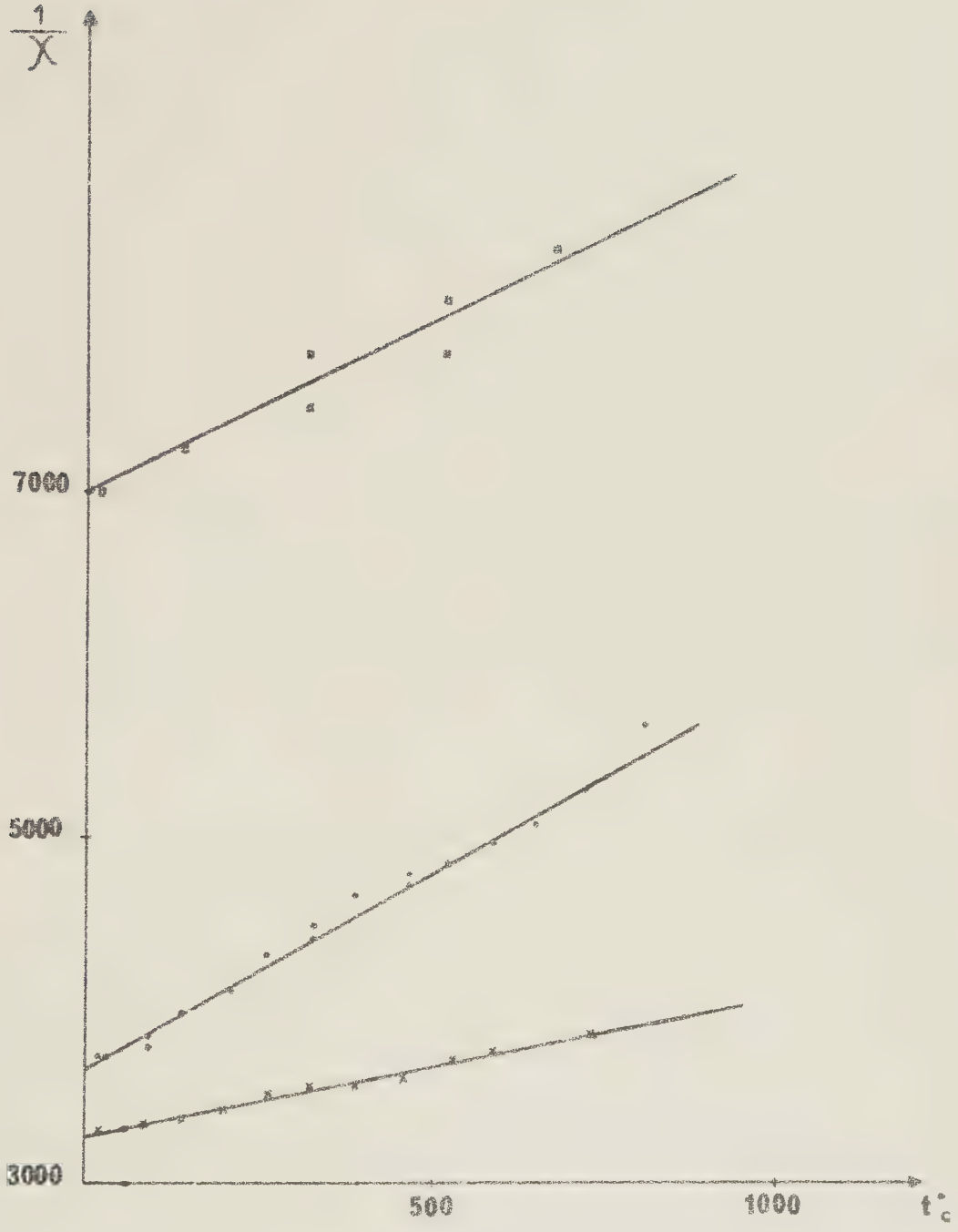


FIG V-3.— $\frac{1}{X} = f(t°)$ où X est rapporté à un atome métallique pour

- x V_3Sn
- • Nb_3Sn
- □ Ta_3Sn

II - Susceptibilité des solutions solides T-Sn

Seule la solution solide d'étain dans le vanadium est suffisamment étendue pour permettre d'étudier l'évolution de la susceptibilité magnétique avec la concentration en étain : elle décroît linéairement quand la concentration en étain augmente (fig. V-2) . La droite extrapolée à un taux d'étain nul donne pour le vanadium seul une susceptibilité qui correspond à celle observée expérimentalement sur le vanadium métal , à savoir 293.10^{-6}uem/at.gr. La préparation à 1100°C des alliages de solution solide a fait disparaître toute trace de fer libre comme le montre pour chacun d'eux la variation linéaire de la force d'attraction magnétique en fonction du champ.

III - Susceptibilité des composés T_3Sn de structure A_{15} (T = V , Nb , Ta)

Les composés T_3Sn montrent un paramagnétisme variant légèrement avec la température : $\frac{d\chi}{dT}$ est négatif dans tous les cas. Le tableau (V-2) et la figure (V-3) résument les données expérimentales.

...

Tableau V - 2 - $\chi = f(T)$ pour les phases T_3Sn

V_3Sn		Nb_3Sn		Ta_3Sn	
t°C	χ(10^{-6} uem/at.V)	t°C	χ(10^{-6} uem/at.Nb)	t°C	χ(10^{-6} uem/at.Ta)
23	303,8	23	268,5	23	142,8
84	300	87	260-264	139	137,9
142	296,5	137	251,7	320	133-128
203	292,8	207	243,3	520	128-123
266	285,5	258	230,7	683	118,2
394	281,8	325	226,5-222		
324		386	214		
458	278,2	464	214-210		
528	270,84	518	205,5		
591	267,2	589	201,4		
732	259,9	651	197,2		
		721	188,8		
		804	176,2		

Nos résultats confirment pour V_3Sn seule phase étudiée par ailleurs, les résultats déjà obtenus (308.10^{-6} uem/at.V) (13).

III - Susceptibilité des composés V_3Sn (D_{019}), Nb_3Sn_2 et T_2Sn_3 (T = V, Nb, Ta)

Nous avons observé pour tous ces échantillons une constance de la susceptibilité dans le domaine de température exploré soit de l'ambiante à 800°C. Ils ont tous le comportement des paramagnétiques de Pauli. Le tableau (V-3) donne les susceptibilités des différents composés à l'exclusion de Ta_2Sn_3 qui ne peut être préparé pur et où la présence d'un grand excès de tantale rend les mesures inexploitables.

...

Tableau V - 3 - Susceptibilité à 20°C des composés (V-Sn) et (Nb-Sn) paramagnétiques de Pauli .

composé	$\chi_{20°C}$ (uem/at.métall.)
V_3Sn $D0_{19}$	268.10^{-6}
V_2Sn_3 60% at.Sn	248.10^{-6}
Nb_6Sn_5 45% at.Sn	50.10^{-6}
Nb_2Sn_3 63% at.Sn	12.10^{-6}

V - Conclusions

Les conclusions essentielles concernent :

1°/ la susceptibilité magnétique des métaux de transition .

Doués d'un paramagnétisme de Pauli , ils montrent une même évolution en fonction de la température : $\frac{d\chi}{dT}$ est négatif et très faible .

Selon Kriessman (3) , une pente $\frac{d\chi}{dT}$ négative est liée au fait que l'énergie de Fermi au zéro absolu correspond à un maximum de la courbe donnant la densité d'état en fonction de l'énergie .

La susceptibilité à 20°C diminue de V à Ta quand le numéro atomique de l'élément augmente. Ces résultats sont en accord avec les observations d'autres auteurs (3 - 2 - 10 - 9).

2°/ la solubilité de l'étain dans le vanadium.

Nous avons constaté une diminution régulière de la susceptibilité atomique du vanadium dans la solution solide V-Sn. L'étain entraîne la localisation d'une partie des électrons d du métal de transition proportionnellement à sa teneur.

...

3°/ les phases T_3Sn de structure A_{15}.

La susceptibilité des composés T_3Sn évolue avec la température de manière analogue à celle des éléments V, Nb et Ta : elle diminue légèrement quand la température augmente. La pente $\frac{d\chi}{dT}$ est négative.

La susceptibilité diminue pour une même température de V_3Sn à Ta_3Sn. C'est-à-dire quand le numéro atomique du métal allié augmente. La susceptibilité à 20°C rapportée à un atome métallique

pour V_3Sn augmente un peu par rapport à V(304.10^{-6} - 293.10^{-6})
pour Nb_3Sn augmente fortement par rapport à Nb(268.10^{-6}-213.10^{-6})
pour Ta_3Sn ne varie sensiblement pas par rapport à Ta(143.10^{-6}-144.10^{-6})

Les valeurs concernant les composés V_3X sont, elles aussi, souvent supérieures à χ_V (13).

Citons par exemple
V_3Si $\chi = 338.10^{-6}$ uem/at.V
V_3Ga $\chi = 387.10^{-6}$ uem/at.V
V_3Ge $\chi = 322.10^{-6}$ uem/at.V
V_3Au $\chi = 317.10^{-6}$ uem/at.V

(Les valeurs exprimées par l'auteur en uem/gr ont été rapportées à un atome V sans effectuer de correction de diamagnétisme).

L'influence de l'étain est donc différente dans le composé V_3Sn et dans la solution solide (V-Sn), ce qui peut être attribué au fait que les distances métal-métal sont très courtes dans les phases T_3Sn.

4°/ La phase V_3Sn.

Cette phase présente une nette différence de susceptibilité selon qu'elle est en structure D_{019} (268.10^{-6}) ou A_{15} (304.10^{-6}). La phase A_{15} supraconductrice présente plus d'électrons collectifs que la phase D_{019}.

...

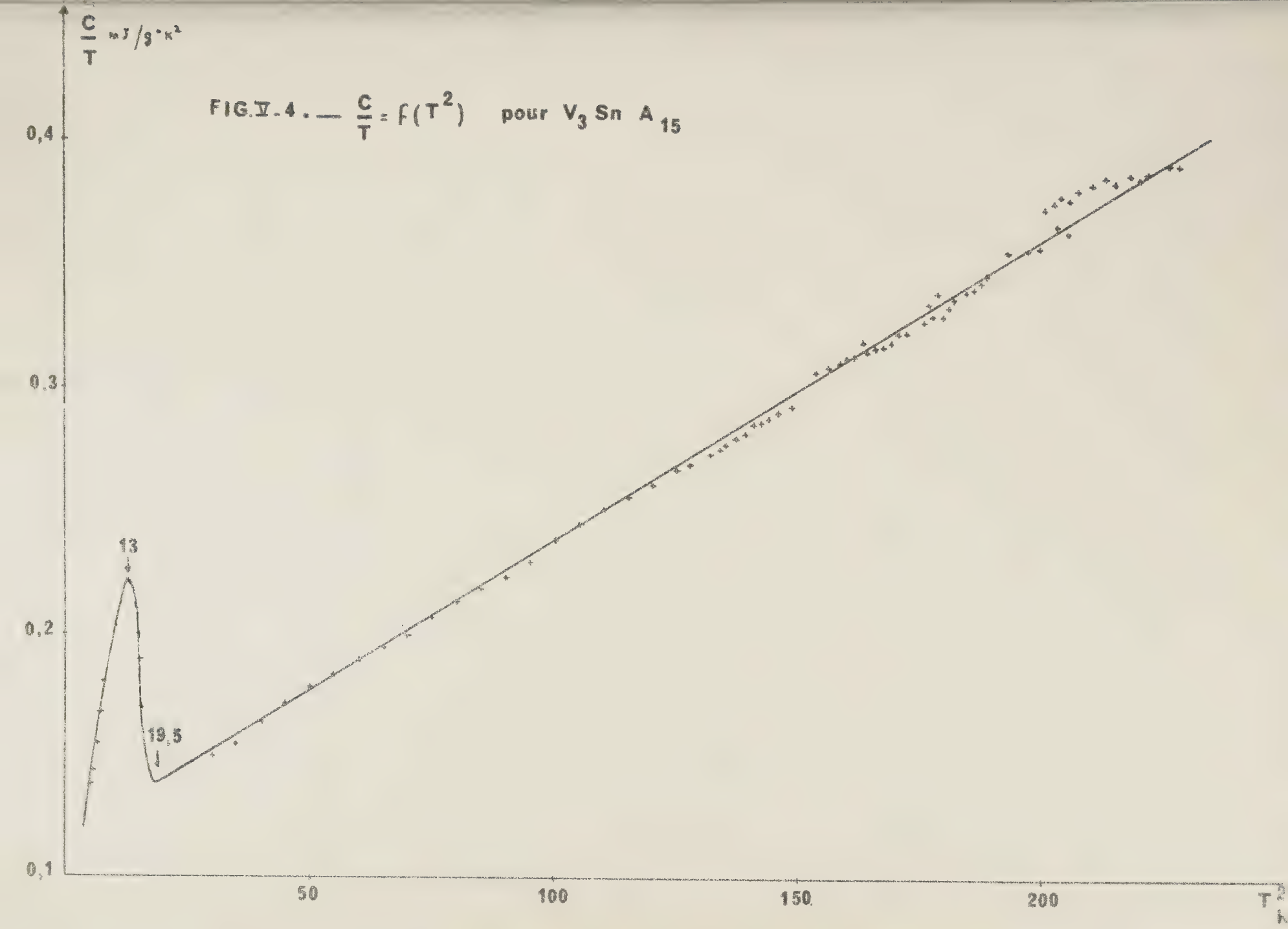


FIG.V-4 . — $\frac{C}{T} = f(T^2)$ pour $V_3 Sn\ A_{15}$

5°/ Les composés dont la teneur en étain est supérieure à celle des phases T_3Sn : ils sont tous paramagnétiques de Pauli . La susceptibilité est d'autant plus faible que le composé est plus riche en étain ; cette susceptibilité ne varie pas avec la température.

6°/ Nous constatons donc une analogie dans l'évolution de la susceptibilité des différents composés avec la concentration en étain pour chacun des trois systèmes (V-Nb-Ta) Sn . Il semble que les composés T_3Sn aient un comportement particulier où l'étain n'entraîne pas une diminution de la susceptibilité rapportée à un atome métallique.

B - Etude des propriétés supraconductrices

Les propriétés supraconductrices des éléments V , Nb, Ta et des phases Ta_3Sn et Nb_3Sn ont été déjà très étudiées et les résultats donnés sont assez concordants. Nous avons étudié les composés pour lesquels les auteurs étaient en désaccord et les nouveaux composés que nous avons mis en évidence.

La méthode qui consiste à mesurer l'évolution de la chaleur spécifique avec la température fournit de nombreux renseignements et nous l'avons utilisée autant que possible. Malheureusement la grande quantité de produits exigée ne nous a pas permis de l'employer pour les composés V_3Sn D_{019} et Ta_2Sn_3 très difficiles à obtenir :

1°/ V_3Sn de structure A_{15}

Le composé étudié comporte 21 % at. Sn. L'équation de la courbe $\frac{C}{T} = f(T^2)$ (fig. V-4) dans la zone de température où l'échantillon est "normal" est :

$$\frac{C}{T} = 0,116 + 0,121.10^{-2}\, T^2 + 0,2.10^{-6}\, T^4$$

où $\frac{C}{T}$ est exprimé en $mJ\ °_k^{-2}\ gr^{-1}$

...

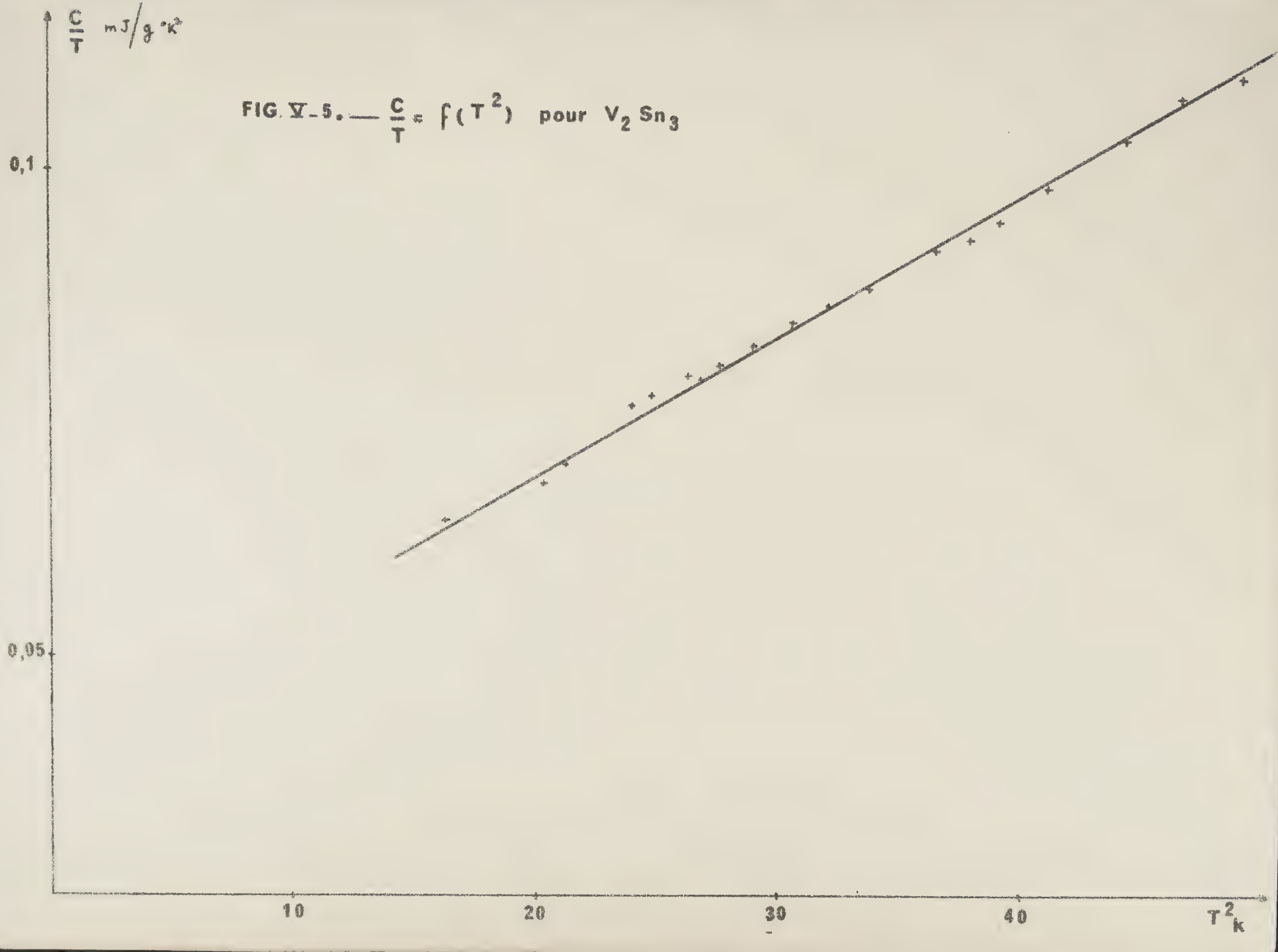


FIG. V-5. — $\frac{C}{T} = f(T^2)$ pour V_2Sn_3

FIG V-6 • — $\frac{C}{T} = f(T^2)$ pour $Nb_6 Sn_5$

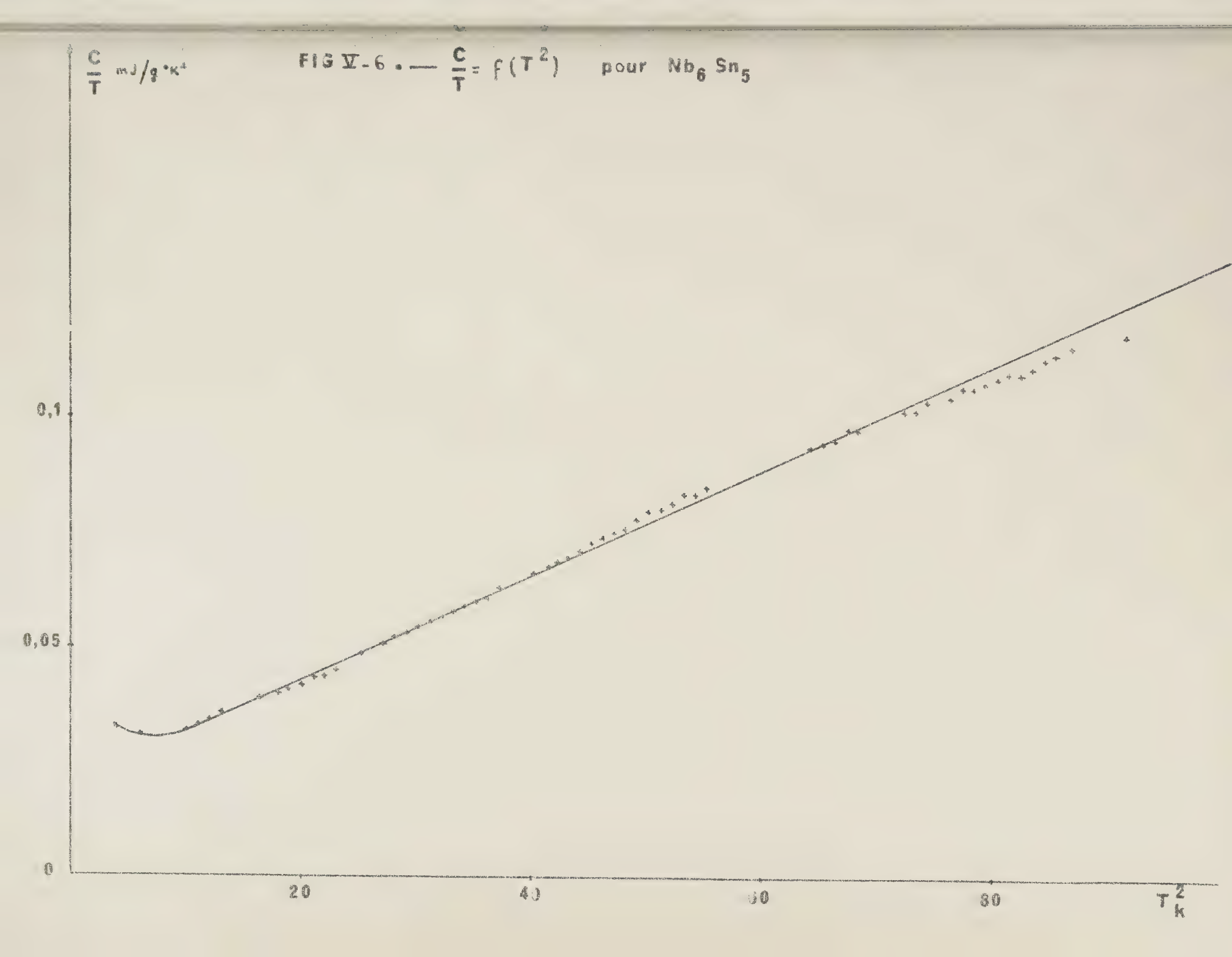
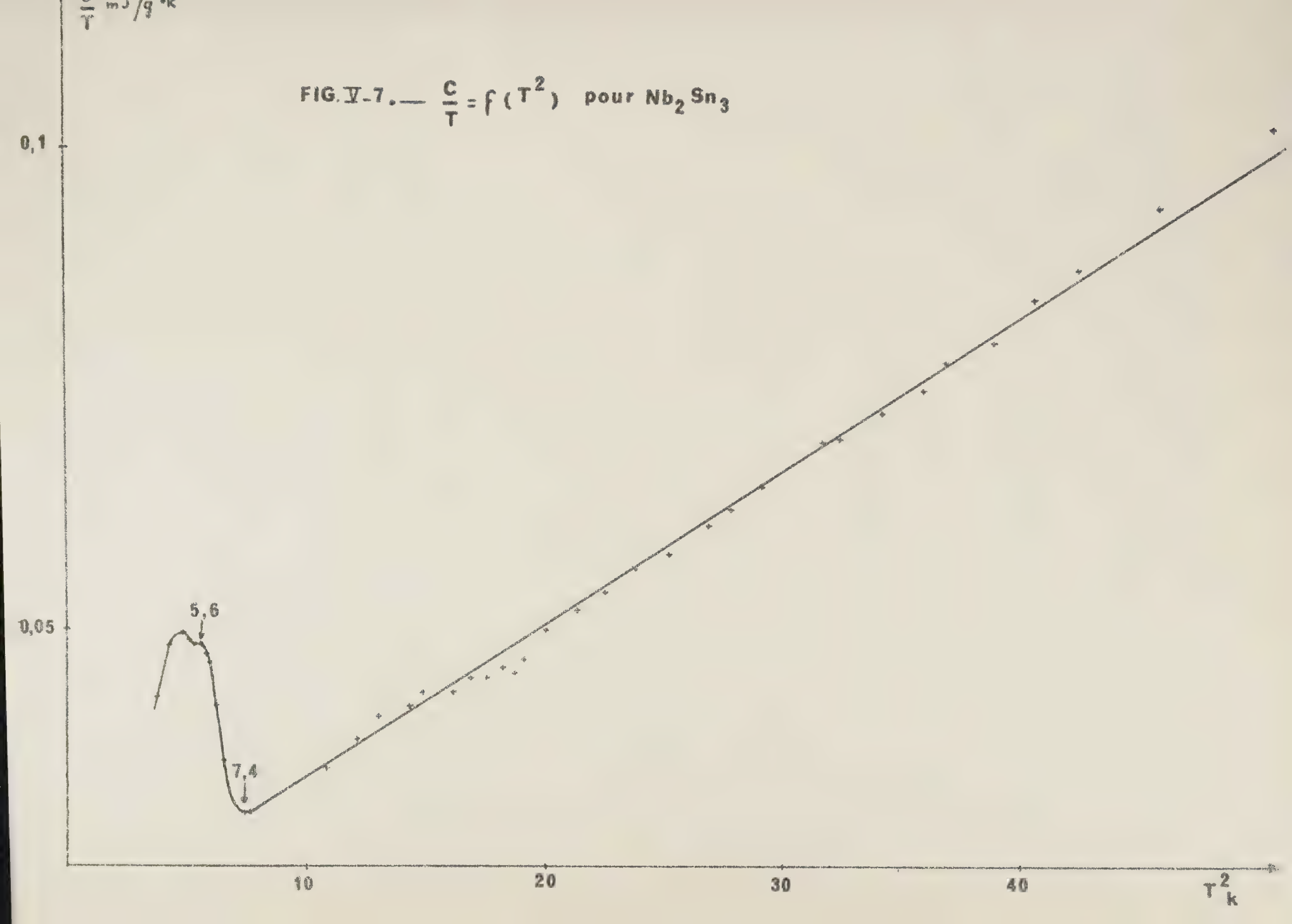


FIG. V-7. — $\frac{C}{T} = f(T^2)$ pour Nb_2Sn_3



La température de transition au bas du pic est de 4°4 K. Les auteurs ont donné diverses valeurs 7°K (5), 6° (43), 3°8 (12), 3°7 (60). Nos résultats s'accordent avec ces dernières valeurs.

2°/ $\underline{V}_2\underline{Sn}_3$

L'évolution de la chaleur spécifique avec la température d'un composé comportant 60 % at. Sn (fig. V-5) est représentée par l'équation :

$$\frac{C}{T} = 0,047 + 1,05.10^{-3}T^2 + 4,6.10^{-6}T^4 \quad (\frac{C}{T} \text{ en m J } {}^{\circ}_{k}{}^{-2} \text{gr}^{-1})$$

Nous n'avons pas observé de point de transition jusqu'à 1°8 K.

3°/ $\underline{Nb}_6\underline{Sn}_5$

Les valeurs de T_c données par les auteurs sont très variables 16°6 (19-20), 17°7 (18), 2°07 (46). Van Vucht (45) n'a pas obtenu de transition supraconductrice jusqu'à 0°3 K.

Nos observations nous permettent de conclure qu'un échantillon Nb_6Sn_5 comportant 45 % at. Sn reste "normal" jusqu'à au moins 1°8 K, limite de température atteinte avec l'appareillage.

La courbe $\frac{C}{T} = f(T^2)$ (fig. V-6) a pour équation :

$$\frac{C}{T} = 0,02 + 1,15.10^{-3}\,T^2 \quad (\frac{C}{T} \text{ en m J } {}^{\circ}_{k}{}^{-2} \text{ gr}^{-1})$$

4°/ $\underline{Nb}_2\underline{Sn}_3$

Les auteurs donnent au composé une température de transition voisine de 3°K . Nos mesures confirment ce résultat : T_c = 2°72 au bas du pic de transition pour un alliage comportant 63 % at. Sn .

L'équation de la courbe $\frac{C}{T} = f(T^2)$ (fig. V-7) est la suivante :

$$\frac{C}{T} = 0,02 + 1,35.10^{-3}\,T^2 + 5.10^{-6}\,T^4 \quad (\frac{C}{T} \text{ en m J } {}^{\circ}_{k}{}^{-2} \text{ gr}^{-1})$$

...

5°/ V_3Sn $D0_{19}$ et Ta_2Sn_3

V_3Sn $D0_{19}$ ne présente pas de point de transition jusqu'à 1°5 K. Ta_2Sn_3 devient supraconducteur à 2°55 K. Dans le tableau (V - 4), nous avons rassemblé les renseignements que nous avons pu déduire des courbes expérimentales $\frac{C}{T} = f(T^2)$ auxquels nous avons ajouté des résultats cités dans la bibliographie.

...

Tableau V-4 - Paramètres déduits des mesures de chaleur spécifique.

auteur	composé	T_C (°K)	γ (10^{-3}J °k^{-2} gr^{-1})	N(o) (états ev^{-1} at^{-1})	θ_D (°K)	H_o oersted
(62)	V	4°69	0,173	1,87	273	1260
		4°99	0,176	1,90	308	1360
(61)	Nb	9°	0,081	1,60	230	1890
			0,126	2,50	260	2320
(61)	Ta	4°4	0,034	1,33	240	840
(61)	Nb_3Sn	17°3	0,158	4,4	290	3620
nous-mêmes	V_3SnA_{15}	4°4	0,116	2,03	290	994
"	Nb_6Sn_5	-	0,02	0,81	253	-
"	V_2Sn_3	-	0,047	2,27	271	-
"	Nb_2Sn_3	2°72	0,02	1,31	236	282

CONGLUSIONS GENERALES

Les différentes phases des diagrammes V-Sn , Nb-Sn et Ta-Sn ont été préparées par diffusion de poudres dans l'état solide.

Trois nouvelles phases ont été mises en évidence : Ta_2Sn_3 V_2Sn_3 et V_3Sn . Cette dernière a été le point de départ d'alliages ternaires $(VFe)_3Sn$ parmi lesquels est apparu un composé nouveau $Fe_{3,4-x}V_xSn_{0,6}$.

Ces phases et celles déjà connues ont fait l'objet d'une étude cristallographique , magnétique et électrique dont les résultats sont les suivants :

I - Diagramme V-Sn

1. Etude cristallographique

La limite de la solution solide d'étain dans le vanadium varie avec la température . Elle atteint 8 % at. Sn à 1100° . La phase V_3Sn existe sous deux formes stables de l'ambiante jusqu'à au moins 1100° C . L'une de structure A15 est pure à 21 % Sn. L'autre est un composé nouveau de structure D_{019} ; il comporte 25 % at. Sn. Une analogie entre ces deux structures a été établie . Une phase nouvelle V_2Sn_3 de structure orthorhombique type $CuMg_2$ existe de 60 à 63 % at. Sn . Elle se décompose à 765° en V_3Sn et Sn . Pour ces deux derniers composés , les paramètres de position des atomes ont été déterminés.

2. Etude magnétique

La susceptibilité du vanadium $\chi_{20} = 293.10^{-6}$ évolue avec la température et $\frac{d\chi}{dT}$ est négatif.

...

L'étain diminue $\chi_{20°}$/at.V dans la solution solide (249.10^{-6} à 7 % at.Sn) . Par contre dans $V_3Sn\ A_{15}$, $\chi_{20°} = 304.10^{-6}$/at.V est supérieur à χ_V et $\frac{d\chi}{dT}$ est encore négatif. $V_3Sn\ D0_{19}$ et V_2Sn_3 sont paramagnétiques de Pauli et plus les composés sont riches en étain , plus χ diminue.

3. Supraconductivité

Seul le composé $V_3Sn\ A_{15}$ est supraconducteur $T_c = 4°4$ K. $V_3Sn\ D0_{19}$ de composition très voisine ne l'est pas. Dans la structure A_{15} , les atomes V sont disposés en chaînes orientées dans trois directions perpendiculaires. La distance V-V est très courte 2,49 Å. Dans la structure $D0_{19}$, les atomes V sont disposés en chaînes dans des plans parallèles à la base . D'un plan à l'autre , l'orientation des chaînes varie alternativement de 60° et la distance entre les atomes est beaucoup plus grande .

II - Diagramme Ta-Sn

1. Etude structurale

Il ne semble pas que l'étain se substitue au tantale dans sa structure cubique centrée au moins jusqu'à 1100° . La diffusion de Ta et Sn n'est jamais totale et les phases Ta_3Sn et Ta_2Sn_3 n'ont pu être préparées pures . Ta_3Sn a une structure de type A_{15} et reste stable jusqu'à l'ambiante. Ta_2Sn_3 est un composé nouveau de structure orthorhombique type $CuMg_2$ qui se décompose à 595° en Ta_3Sn et Sn.

2. Etude magnétique

χ/at. Ta dans Ta_3Sn ne varie pratiquement pas par rapport à χ_{Ta} à 20°C (143.10^{-6} et 144.10^{-6}) . Dans les deux cas $d\chi/dT$ est négatif et la pente est faible.

...

3. Supraconductivité

Le composé Ta_2Sn_3 devient supraconducteur à 2°55 K.

III - Diagramme Nb-Sn

1. Etude structurale

Une légère solubilité d'étain dans le niobium semble intervenir.

La phase Nb_3Sn de structure A_{15} existe de 20 à 25 % Sn à 1000° ; son paramètre ne varie pas avec la teneur en étain. Une fois formée , elle est stable de l'ambiante jusqu'à au moins 1100°.

Le composé Nb_6Sn_5 de structure orthorhombique existe de 44 à 45 % Sn . Il est stable de 0 à 940° . A cette température , il se décompose en Nb_3Sn et Sn.

La phase Nb_2Sn_3 qui existe de 61 à 63 % Sn se décompose à 860° en Nb_6Sn_5 et Sn.

2. Etude magnétique

La pente $\frac{d\chi}{dT}$ est négative et faible pour Nb et Nb_3Sn , et $\chi_{20°}$/at. Nb dans Nb_3Sn est supérieur à χ_{Nb}. Par contre , Nb_6Sn_5 et Nb_2Sn_3 sont des paramagnétiques de Pauli et χ diminue quand la teneur en étain augmente.

3. Supraconductivité

Nb_6Sn_5 et Nb_2Sn_3 tous deux de structure orthorhombique ont un comportement différent vis-à-vis de la supraconductivité . Nb_6Sn_5 reste "normal" jusqu'à 1°8 K , Nb_2Sn_3 montre un point de transition à 2°72 K . Ces deux structures présentent une certaine analogie : les atomes Nb sont disposés en chaînes à 2,84 Å environ les uns des autres dans des plans parallèles à la base et distants de $\frac{c}{4}$. Mais dans le cas de Nb_6Sn_5 , les chaînes ont toutes la même orientation : elles sont parallèles à la direction a . Dans le cas de Nb_2Sn_3 , l'orientation des chaînes varie alternativement de 60° d'un plan à l'autre.

...

IV - Composés ternaires

1. $(VFe)_3Sn$

Fe se substitue à V dans les alliages $(V_{1-x}Fe_x)_3Sn$ $D0_{19}$ jusqu'à $x = 1,2$. Tous ces alliages sont paramagnétiques . Le fer dans Fe_3Sn D_{019} n'admet pas de substitution. Une phase nouvelle ferromagnétique de formule $Fe_{3,4-x}V_xSn_{0,6}$ où x varie de 1,6 à 0,68 est mise en évidence. Sa structure cubique est rattachée au groupe spatial $Fm3m$ O_5^h. θ_C et μ varient linéairement avec x . Les mesures d'intensités de raies et les propriétés magnétiques de cette phase nous ont conduit à choisir un type probable d'organisation atomique . Des mesures de diffraction de neutrons pourraient permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse .

2. $(Ta\text{-}V\text{-}Nb)_3Sn$

Les alliages $(Ta\text{-}V)_3Sn$ et $(Nb\text{-}V)_3Sn$ sont tous hétérogènes .

Les alliages $(Ta\text{-}Nb)_3Sn$ montrent une substitution totale de Ta par Nb dans la structure A_{15} .

3. $(Nb\text{-}V\text{-}Ta)_2Sn_3$

Ta ne se substitue pas à Nb mais peut-être très légèrement à V (1 at. sur 10 au maximum) dans la structure de type $CuMg_2$. V_2Sn_3 et Nb_2Sn_3 forment une solution solide totale.

4. $(Nb\text{-}V\text{-}Ta)_6Sn_5$

Il n'y a pas de substitution visible de Nb par Ta dans Nb_6Sn_5 . Par contre , il est possible de substituer jusqu'à 2,7 atomes Nb par V.

En conclusion , notre étude nous a permis par la mise en évidence de nouvelles phases d'apporter quelques compléments à

...

la connaissance des diagrammes d'équilibre V-Sn , Nb-Sn , Ta-Sn.

Les propriétés magnétiques des différents composés sont surtout intéressantes comparativement.

Les propriétés supraconductrices des quelques phases étudiées ne se sont pas révélées remarquables , mais elles contribuent très modestement à accroître les données expérimentales qui pourront permettre de comprendre le phénomène de supraconductivité .

BIBLIOGRAPHIE

1. W. TRZEBIATOWSKI , B. STALINSKI - Bull. Acad. Polon. des Sc. cl. III vol. 1 n° 7 , p. 317-8 (1953)

2. R. W. ASMUSSEN , H. SOLING - Acta Chemica Scandinavica 8 , p. 563-568 (1954)

3. C. J. KRIESSMAN , H. B. CALLEN - Phys. Rev. vol. 94 n° 4 , p. 837-844 (1954)

4. B. T. MATTHIAS , T. H. GEBALLE , S. GELLER , E. CORENZWIT- Phys. Rev. vol. 95 n° 6 , p. 1435 (1954)

5. S. GELLER , B. T. MATTHIAS , R. GOLDSTEIN - J. Am. Soc. 77 p. 502 (1955)

6. W. KOSTER , K. HAUG - Z. Metallkde. 48 , p. 327 (1957)

7. M. HANSEN - Constitution of binary alloys - Mc Graw Hill Book Company (1958)

8. AGAFOVONA et Al. - Izvest. Akad. Nauk SSSR otd tekd 5 , p. 138-141 (1959)

9. B. G. CHILDS , W. E. GARDNER , J. PENFOLD - Phil. Mag (8) 4 p. 1126-30 (1959)

10. H. KOJIMA , R. S. TEBBLE , D. E. G. WILLIAMS - Nature vol. 185, p. 90-91 (1959)

11. H. G. JANSEN , E. J. SAUR - Conf. Low Temp. Phys. Toronto , p. 379-381 (1960)

12. CHERRY , G. D. CODY , GITTLEMAN , J. J. HANAK, GT Mc CONVILLE, F. D. ROSI -US Dept. Com. Office Tech. Serv. A. D. 268 p. 781 (1961)

13. A. M. CLOGSTON, W. JACCARINO- Physical Review vol. 121 n° 5 , p. 1357-62 (1961)

...

14. W.R.BUSING , K.O. MARTIN , A.H.LEVY - US Atomic Energy Commission , Report ORNL - TM - 305 (I962)

15. H.G.JANSEN - Zeitschrift für Physik 162 , p. 275-289 (I96I)

16. H. KOJIMA , R.S. TEBBLE , D.E. WILLIAMS - Proc.Roy.Soc. (London) A 260 , p. 237-50 (I96I)

17. S. KOMJATHY - J. of the Less Common metals 3 , p.468-88 (I96I)

18. A. ENSTROM , T. COURTNEY , G. PEARSALL, J. WULFF - Met.Soc.Conf. 19 , p. 121-50 (I962)

19. T.B. REED , H.C. GATOS , W.J. LAFLEUR , J.T. RODDY - Supercond. Proc.Techn.Sessions New-York , p. 143-49 (I962)

20. T.B. REED , H.C. GATOS - J. Appl.Phys. USA 33 n°8 , p. 2657 (I962)

21. D.J. VAN OOIJEN, J.H.N. VAN VUCHT , W.F. DRUYVESTEYN - Phys.Letters vol.3 n°3 , p. 128-29 (I962)

22. L.L. WYMAN , J.R. CUTHILL, G.A. MOORE , J.J. PARK , H. YAKOWITZ - J.Res.Natl. Bur.Std. 66 A , p. 351-63 (I962)

23. R.E. ENSTROM , G.W. PEARSALL , J. WULFF - Appl.Phys. Letters 3 (5) , p. 81-82 (I963)

24. F. GALASSO , B. BAYLES , S. SOEHLE - Nature G.B. n° 4884 , p. 984 (I963)

25. A.H. GOMES DE MESQUITA , C. LANGEREIS , J.I. LEENHOUTS - Philips Res.Rep. Netherl. 18 n° 5 , p. 377-82 (I963)

26. V.S.KOGAN et Al. - Fiz. Metal.Metalloved 15 n° 1, p. 143-45 (I963)

27. KRIJ'YAKEVICH, MARKIV-Dopovidi Akad.Nauk Ukr. R.S.R. 12 p. 1606-08 (I963)

28. G.A. MOORE , L.L.WYMAN - J. Res.Natl.Bur.Std. A 67 n° 2 , p. 127-47 (I963)

...

29. G.D.CODY , J.J. HANAK , G.T. Mc CONVILLE , F.D. ROSI - R.C.A. Rev. 25 (3) , p. 338-41 (I964)

30. T.G. ELLIS , H.A. WILHELM - J. Less Common Metals 7 (1) , p. 67-83 (I964)

31. R.E. ENSTROM , G.W. PEARSALL , J. WULFF - J. of Metals , p. 97 (January I964)

32. H.J. LEVINSTEIN , E. BUEHLER - Trans. AIME 230 (6) p. 1314-21 (I964)

33. L. RINDERER , J. WURM , W. ZÜLLIG , Z. de BEER - Z. Für Physik . 179 n° 4 , p. 407-24 (I964)

34. H.W.SCHADLER , H.S. ROSENBAUM - J. of Metals , p. 97 January (I964)

35. H.W. SCHADLER , L.M. OSIKA , G.P. SALVO , V.J. DE CARLO - Trans. AIME 230 n°5 , p. 1074-77(I964)

36. L.J.VIELAND - R.C.A. Rev. 25 , p. 366-378 (1964)

37. N.V. AGEEV , V.F. SHAMRAI - Izv.Akad.Nauk. SSSR. Neorgan. Meterialy 1 (8) , p. 1277-84 (I965)

38. T.R. ANANTHARAMAN - Phys.Status Solidi 10 (1) K3-K6 (I965)

39. T. COURTNEY , G.W. PEARSALL, J. WULFF - J. Appl. Phys. Vol. 36 n° 10 , p. 3256-60 (I965)

40. R. KOHLASS , W.D. WEISS - Z. Naturforschg. 20 a , p. 1227-29 (I965)

41. J.R. OGREN , T.G. ELLIS , J.F. SMITH - Acta Cryst. 18 , p. 968-73 (I965)

42. H. PFISTER - Z. Naturforschg 20 a , p. 1059-61 (I965)

43. E.M. SAVITSKII , V.V. BARON , Y.V. EFIMOV - Dopovidi Akad. Nauk. Ukr. RSR 11 , p. 1474-78 (I965)

44. H. SUZUKI , S. MIYAHARA - J. Phys. Soc. Japan 20 , p. 2102-03 (I965)

...

45. J.H.N. VAN VUCHT , D.J. VAN OOIJEN , H.A.C.M. BRUNING - Philips Res. Repts 20 , p. 136-61 (I965)

46. J.P. CHARLESWORTH - Phys. Letters 21 (5) , p.501-2 (I966)

47. C. DJEGA , P. LECOCQ , G. TRUMPY , J. TRAFF , P. OSTERGAARD Il Nuovo Cimento 46 B , p. 35-45 (I966)

48. V.N. SVECHNIKOV , V.M. PAN , Y. I. BELETSKII - Dokl. Nauk. SSSR 173 (1) , p.110-112 (I967)

49. F. JOUAULT , P. LECOCQ - C.R. Acad. Sc. PARIS 260; p. 4777-79 (I965)

50. F. JOUAULT , P. LECOCQ - Colloque International du CNRS - Propriétés thermodynamiques physiques et structurales des dérivés semi-métalliques , p. 230 - Orsay (Sept. I965)

51. F. BASILE , P. LECOCQ , A. MICHEL - Ann. Chim. 4 , p. 297-308 (I969)

52. International tables for X-ray crystallography . Kynoch. Press

53. V.M. GOLDSCHMIDT - Z. Phys.Chem. 133 , p. 397 (1928)

54. CHESSIN - Int.J. of Phys. and Chemistr. of Solids 24 (2) p. 261-273 (1963)

55. PASCAL - Alliages métalliques Tome XX (1) p.519.

56. R. KIEFFER , F. BENESOWSKY , H. NOWOTNY , H. SCHACHNER - Z. Metallkde 44 , p. 242 (I953)

57. FRIEDEL - Phil. Mag. 7 , 46 , p. 514 (1955)

59. C. DJEGA-MARIADASSOU - Communication privée.

60. J.J. HAUSER - Phys. Rev. Letters 13 (15) , p. 470 (I964)

61. F.J. MORIN, J.P. MAITA - Phys.Rev.129 (3), p.1115-20 (I963)

62. Conférence des basses températures - Paris 2-8 Sept. p.501 (1955)